Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

172. BAND, 2. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 8. JANUAR 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 172 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Ciuhandu, G., und G. Krall, Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxydspuren in Wasserstoff. Mit 2 Textabbildungen 81

Issa, I. M., M. G. E. Allam and M. M. A. Amer, Oxidation with Manganate Solutions. II. Reduction of Manganate with Quadrivalent Tellurium. With 5 Figures in the Text 87

Issa, I. M., and M. Hamdy, Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride. I. Direct Titration of Quadrivalent Tellurium with Potassium Permanganate in Acid Medium in the Presence of Sodium Fluoride 94

Burger, K., und E. Schulek, Die Verwendung von Bromchlor als Maßlösung in der Analyse. Neues Verfahren zur Bestimmung der Maleinsäure und Fumarsäure . . 98

Ziegler, M., O. Glemser und A. von Baeckmann, Die Trennung des Niobs von Tantal durch Extraktion als Tributylammonium-Niobrhodanid. Mit 1 Textabbildung 105

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für Hygiene, Laboratorium für Toxikologie, Timişoara, Rumänien

Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxydspuren in Wasserstoff

Von

GHEORGHE CIUHANDU und GHEORGHE KRALL

Mit 2 Textabbildungen

(*Eingegangen am 2. Mai 1959*)

Das Kohlenmonoxyd ist eine der am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen des aus Wasser- oder Generatorgas gewonnenen Wasserstoffs. Seine Bestimmung ist von besonderer Wichtigkeit, wenn der Wasserstoff als Rohstoff für katalytische Hydrierungsprozesse weiter verwendet werden soll.

Palladium(II)-chlorid, Jodpentoxyd oder Hopcalit ermöglichen nicht H_2 und CO voneinander zu unterscheiden. Eine Suspension von J_2O_5 in Oleum mit 10% SO_3, die für die Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft in Gegenwart von Wasserstoff empfohlen worden ist[7], weist weder genügende Empfindlichkeit noch ausreichende Spezifität auf, um Spuren von Kohlenmonoxyd in einem großen Wasserstoffüberschuß zu bestimmen. Versuche, die die Empfindlichkeitsverringerung von $PdCl_2$ gegenüber Wasserstoff durch Zusatz von Sulfit[6], von Chloriden oder Phosphaten[1] bezwecken, führen gleichzeitig zu beträchtlichem Empfindlichkeitsrückgang gegenüber Kohlenmonoxyd. Silberhydroxyd, das ebenfalls für die Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft vorgeschlagen worden ist, scheint gegenüber Wasserstoff unempfindlich zu sein; seine Empfindlichkeit gegen CO reicht jedoch nicht unter 0,25% CO in Proben von etwa 1 l der zu analysierenden Luft[8].

Nach früheren Untersuchungen reduziert das Kohlenmonoxyd alkalische Lösungen von silber-sulfamidbenzoesaurem Natrium (SSB) unter Bildung eines intensiv gefärbten Silbersols. Die Reaktion gestattet die Erkennung und Bestimmung von CO in der Luft bis zu Konzentrationen von 0,001%[3].

Wasserstoff reduziert die SSB-Lösung viel langsamer als Kohlenmonoxyd, so daß nach gleich langer Berührungsdauer mit dem Reagens die Lichtabsorptionswerte des entstandenen Sols viel schneller mit wachsender CO-Konzentration als mit zunehmender H_2-Konzentration ansteigen.

Man kann die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit benutzen, um Kohlenmonoxyd in Gegenwart großer Mengen Wasserstoff zu bestimmen. Die Wasserstoffmenge muß allerdings bekannt sein. Die

Methode ist auch für die Wasserstoffanalyse verwendbar, wobei eine Verdünnung mit Luft voranzugehen hat, ohne daß das Reagens eine eigentliche qualitative Unterscheidung beider Gase bewirken würde[5].

Durch Zusatz von Spuren eines Quecksilber(II)-salzes zur SSB-Lösung geht ihre Empfindlichkeit sowohl für Wasserstoff als auch für Kohlenmonoxyd verloren. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit mit den zwei Gasen werden bedeutend vergrößert, wenn man das Reagens kühlt. Die in Eis gekühlte SSB-Lösung reagiert beim Durchleiten des zu analysierenden Gases nur mit CO aber nicht mit H_2. 0,0005% CO sind auf diese Art in Wasserstoff qualitativ nachweisbar[4].

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß auch die quantitative CO-Bestimmung in Wasserstoff auf diese Art möglich ist.

Experimenteller Teil

Apparatur und Reagentien

Bei der früher[2] beschriebenen Methode der Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft wurde die Luftmenge gemessen, die man durch die Reagenslösung hindurchleiten muß, um deren Farbumschlag in Gelb zu bewirken. Diesmal leiten wir ein bestimmtes Volumen des zu analysierenden Gases bei gegebenem Druck durch die Reagenslösung, wonach die Intensität der Lichtabsorption photometrisch ermittelt wird. Die Waschflasche mit dem Reagens wird die ganze Zeit hindurch in Eis gekühlt. Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Der notwendige Wasserstoff wird elektrolytisch in dem Gefäß E, an einer in 20%ige NaOH-Lösung (Merck, pro analysi) getauchten Reinplatinkathode gewonnen. Das Niveaugefäß A wird in solche Höhe gebracht, daß die Kathode während der Dauer der Füllung des Kolbens B mit Gas in die Elektrolytlösung getaucht bleibt. Sobald der Kolben mit Gas gefüllt ist, soll die Lösung im Kathodenraum durch den Wasserstoffdruck so weit verdrängt werden, daß die Elektrolyse unterbrochen wird. Die Leistungskapazität des Elektrolyseurs erreichte 6 l Wasserstoff in 8 Std.

Der Wasserstoff wird durch den Hahn r_1 geleitet. Das Kohlenmonoxyd wird mittels einer graduierten Injektionsspritze in das Gummischlauchstückchen s eingeführt und vom Wasserstoffstrom in den 2000 ml-Meßzylinder D mitgenommen. Die Gaszuleitung durch r_1, das Ansaugen durch Senkung des Niveaugefäßes C und das Einstellen der Klemme h werden derart abgestimmt, daß während des Einführens des Kohlenmonoxyds und beim Sperren des Hahnes r_2 der Indicator i am Nullpunkt steht. Vor Beginn des Versuches hat man den Meßzylinder D mit Wasser gefüllt und die restliche Luft aus den Leitungen durch einen Wasserstoffstrom entfernt.

Die Absorptionsflasche b wird mit 5 ml SSB-Lösung beschickt. Im Inneren der Waschflasche ist ein nicht zu feines, in einem kurzem Gummischlauch sitzendes Capillarröhrchen angebracht. Zwischen der Waschflasche und dem Meßzylinder D ist ein kleiner Auffangraum angebracht, der die Abscheidung der vom Gasstrom etwa mitgerissenen Wassertröpfchen zu besorgen hat.

Die mit der Reagenslösung beschickte Waschflasche wird 30 min lang in Eis gekühlt, wonach Hahn r_3 geöffnet und die in den Leitungen befindliche Luft durch einen Strom des im Zylinder D enthaltenen Gasgemisches entfernt wird. Man schließt

Klemme h und Hahn r_3 und liest das Gasvolumen ab. Der Gasdruck wird durch Handhabung der Klemme h während der ganzen Einleitungsdauer konstant gehalten. Nach erfolgtem Hindurchleiten des gewünschten Gasvolumens wird das Niveaugefäß C gesenkt, man regelt die Klemme h bis das Manometer m Gleichheit des inneren und äußeren Druckes anzeigt und liest das Gasvolumen ab. Die Differenz gegenüber der ersten Ablesung entspricht dem hindurchgeleiteten Volumen.

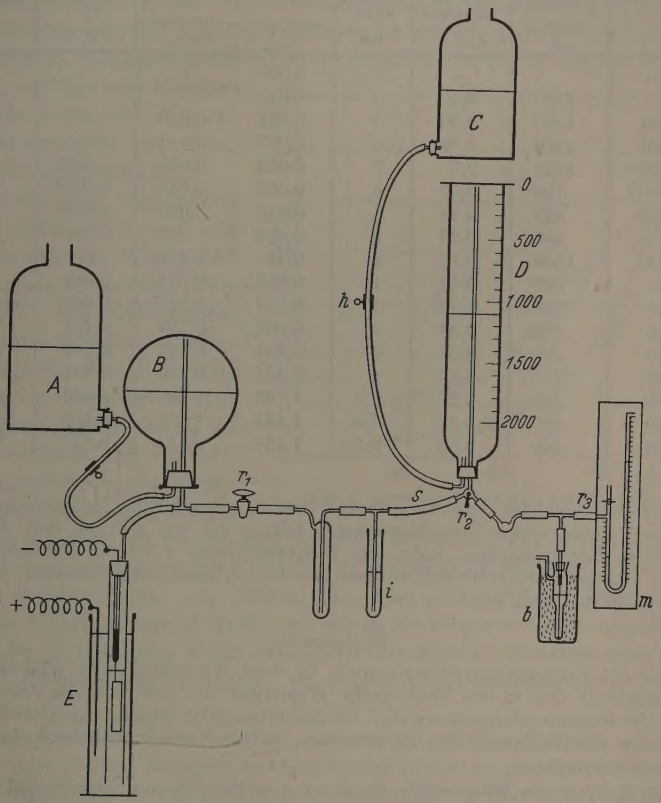


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Wasserstoff

Die Herstellung der Mischungen durch Injizieren eines gemessenen Volumens von CO und Ansaugen des betreffenden Volumens durch den Wasserstoffstrom erfolgt bei Gehalten von 0,1% CO aufwärts. Mischungen zwischen 0,01—0,1% CO wurden durch teilweises Evakuieren eines 0,1%igen Gemisches und Verdünnung des restlichen Teiles durch die berechnete Menge von Wasserstoff bereitet. Unterhalb 0,01% wurden zwei aufeinanderfolgende Verdünnungen vorgenommen. In allen Fällen wurde die Gasmischung 15 min stehen gelassen.

Die Reagenslösung wurde vor Gebrauch durch Schütteln von 1 Vol. 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium mit 1 Vol. 0,1 m Silbernitratlösung und Lösen

des entstandenen Niederschlages in 0,5 Vol. 1 m Natriumhydroxydlösung hergestellt. Die p-Sulfamidbenzoesäure wurde durch Fällen ihres Natriumsalzes durch Alkohol und nachfolgendes Umkristallisieren der Säure aus Wasser gewonnen. Das

Tabelle 1

CO-Gehalt der Probe	Hindurchgeleitetes Volumen	Mittl. Durchfluß	Schichtdicke	Extinktionsmodul		Gefunden CO	Differenz
				gemessen	korrigiert		
Vol.-%	ml	ml/min	cm	$m_{S\,42}$	$m_{S\,42}$	Vol.-%	%
—	—	—	5	0,009	—	—	—
—	1500	9,10	5	0,018	—	—	—
0,001	1500	9,50	5	0,034	0,016	0,0012	+20
0,001	1500	9,22	5	0,032	0,014	0,0011	+10
0,0025	1500	9,3	5	0,052	0,034	0,0026	+ 4
0,0025	790	9,50	5	0,032	0,016	0,0023	− 8
0,005	830	9,18	5	0,049	0,035	0,0048	+ 3
0,010	480	9,23	5	0,052	0,040	0,0096	− 4
0,010	1450	9,15	2	0,145	0,127	0,0101	+ 1
0,05	920	9,32	1	0,399	0,384	0,048	− 4
0,10	240	9,45	1	0,229	0,219	0,105	+ 5
0,10	730	9,25	1	0,658	0,644	0,101	+ 1
0,10	160	9,55	1	0,155	0,145	0,104	+ 4
0,20	270	9,15	1	0,491	0,480	0,204	+ 2,5
0,30	420	9,20	0,5	1,108	1,097	0,300	0
0,40	340	9,22	0,5	1,182	1,171	0,410	+ 2
0,50	280	9,35	0,5	1,168	1,157	0,475	− 5

Silbernitrat und das Natriumhydroxyd waren „Merck"sche Reagentien „pro analysi". Trotz dieser Vorsichtsmaßregel zeigten die von Zeit zu Zeit durchgeführten Kontrollproben, wobei die Reagenslösungen 1 Std in Eis stehen gelassen und dann photometriert wurden, eine leichte jedoch reproduzierbare Lichtabsorption (vgl. Tab. 1).

Bestimmung

Für die Kohlenmonoxydbestimmung in einer Wasserstoffprobe wird das zu analysierende Gas in den Meßzylinder *D* gesaugt, um von dort aus durch das gekühlte Reagens geleitet zu werden. Die Lichtabsorption ist sofort nach der Unterbrechung des Hindurchleitens zu ermitteln, da die Absorption beim Stehen der Lösung zunimmt.

Die Reinheit des Wasserstoffs, der durch eine Druckleitung zirkuliert oder sich in einem Zylinder befindet, kann auch durch direktes Hindurchleiten des Gases verfolgt werden, indem man eine Waschflasche verwendet, die mit dem Manometer verbunden ist, darauf achtend, daß der Gasdruck während der ganzen Dauer des Hindurchleitens konstant bleibt. Für dieselbe Capillare und für denselben Druck ist der Durchfluß praktisch konstant, so daß der Extinktionsmodul in diesem Falle auf die Durchflußdauer bezogen werden kann. Mögliche temperaturbedingte Änderungen des Gasvolumens sind vermeidbar, wenn man das Gas vorher durch eine vor die Waschflasche geschaltete und in einem Bad von gleichbleibender Temperatur (z. B. 20 °C) getauchte Spirale leitet.

Der in dem zu analysierenden Gas als Verunreinigung enthaltene Schwefelwasserstoff muß vorher entfernt werden.

Ergebnisse

Bei Zimmertemperatur wird das SSB langsam durch Wasserstoff reduziert. Die Lichtabsorptionskurve, des durch Hindurchleiten von 1500 ml Wasserstoff (18 °C) erhaltenen Silbersols ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Das auf diese Weise durch Gaseinleitung in verhältnismäßig kurzer Zeit entstandene Sol zeigt ein ununterbrochenes Steigen der Lichtabsorptionswerte in Richtung Rot→Violett, während das durch längere Berührung von Gas und Reagens erhaltene Sol ein Absorptionsmaximum im Blau (~ 470 mμ) aufweist[5].

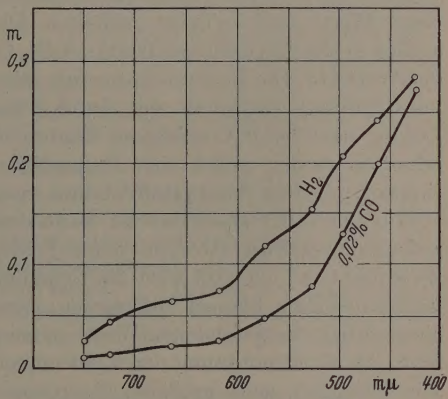


Abb. 2. Lichtabsorptionskurven des Silbersols

Durch die Eiskühlung wird das Entstehen des Silbersols mit Wasserstoff praktisch vollkommen verhindert. Die Extinktionsdifferenz zwischen der ursprünglichen Reagenslösung und einer Probe davon nach erfolgter Gaseinleitung ist unwesentlich (vgl. Tab. 1). Demgegenüber geht die Reduktion der Reagenslösung durch CO auch bei Eiskühlung vor sich. Bei 0,02% CO im Wasserstoff ist die Lichtabsorption im Violett (S 42, Pulfrich-Photometer), gemessen nach Hindurchleiten von 1500 ml Gas, noch beträchtlich (Abb. 2).

Das Kohlenmonoxyd wird aber selbst bei längerer Berührungsdauer von der SSB-Lösung nicht quantitativ absorbiert[3]. Schaltet man zwei Waschflaschen hintereinander, so erscheint die Färbung auch in der zweiten.

Um reproduzierbare Resultate zu erzielen ist es notwendig, die Berührung zwischen Reagens und Gas immer unter den gleichen Bedingungen durchzuführen, was praktisch die Sicherung der Konstanz von Durchfluß und Dispersion des Gasstromes bedeutet. Wird mit derselben Capillare und bei gleichbleibendem Gasdruck gearbeitet, ist die erste Bedingung erfüllt. Um gute und gleichmäßige Verteilung des Gases zu erzielen, ist es notwendig, daß die Spitze der Capillare am Gefäßboden in derselben Lage aufliegt. Die von uns verwendete Waschflasche verwirklicht diese Voraussetzung zufriedenstellend, vorausgesetzt, daß die Lage der einmal in den Gummischlauch gesetzten Capillare nicht mehr geändert wird.

Werden alle diese Vorsichtsmaßregeln getroffen, so steigt die Lichtabsorption des entstandenen Sols direkt proportional mit der

Kohlenmonoxydkonzentration und dem hindurchgeleiteten Gasvolumen gemäß folgender einfacher Gleichung:

$$\%CO = c \cdot \frac{m_{S\,42}}{v}$$

wo $m_{S\,42}$ den Extinktionsmodul des Sols, v das hindurchgeleitete Gasvolumen und c die durch die benützte Capillare bedingte Konstante des Apparates darstellen.

Die mit ein und derselben Capillare, bei einem mittleren Durchfluß von 9,10 bis 9,55 ml/min und einem Druck von 25 cm Wassersäule erhaltenen Werte sind in Tab. 1 enthalten. Die in acht verschiedenen Versuchen in den Grenzen von 0,005—0,4% CO ermittelte Konstante hatte den Wert 115. Die Extinktionsmoduln wurden durch Abzug eines Blindversuchwertes korrigiert, der durch Photometrierung von 5 ml SSB-Lösung nach bei 0 °C erfolgtem Hindurchleiten von reinem Wasserstoff erhalten wurde, wobei eine Proportionalität des Steigens der Extinktion mit dem Wasserstoffvolumen vorausgesetzt wurde.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, kann das Kohlenmonoxyd im Bereich zwischen 0,0025 und 0,5% mit einem Fehler von $\pm 5\%$ bestimmt werden. Zwischen 0,001—0,0025 wird die Genauigkeit der Messungen durch die verhältnismäßig kleinen Differenzen gegenüber dem Blindversuch beeinträchtigt, die gefundenen Werte geben jedoch in zufriedenstellendem Maße die Größenordnung der Kohlenmonoxydkonzentration an. Durch Hindurchleiten eines größeren Gasvolumens kann die Genauigkeit der Messungen auch in diesem Intervall erhöht werden, jedoch dauert die Analyse dann länger.

Die Analysenresultate sind nur reproduzierbar, wenn immer dieselbe Capillare verwendet wird. Orientierungshalber mögen hier einige Werte stehen, die mit einer Capillare größeren Durchmessers bei einem Druck von 20 cm Wassersäule erhalten worden sind (Tab. 2).

Tabelle 2

CO-Gehalt der Probe Vol.-%	Hindurchgeleitetes Volumen ml	Mittl. Durchfluß ml/min	Schichtdicke cm	Extinktionsmodul $m_{S\,42}$	Konstante c
0,1	210	20,1	5	0,091	230
0,1	840	20,6	1	0,377	223
0,1	340	19,8	1	0,157	216
0,01	1400	20,2	5	0,063	222

Im Falle einer Beschädigung ist die Capillare leicht ersetzbar. Die Konstante c der neuen Capillare ist an Hand einiger Bestimmungen mit Wasserstoff-Kohlenmonoxydgemischen bekannter Zusammensetzung ohne Schwierigkeiten zu ermitteln, wonach die Capillare für laufende Bestimmungen verwendbar ist. Die von uns verwendete Vorrichtung ist ihrer Einfachheit wegen vorteilhaft; sie ist aber vervollkommnungsfähig.

Zusammenfassung

Es wird eine Bestimmungsmethode für CO in Wasserstoff beschrieben, die sich auf das Hindurchleiten des Gases durch eine eisgekühlte alkalische Lösung der Silberverbindung der *p*-Sulfamidbenzoesäure gründet. Unter solchen Bedingungen ist die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs vollkommen ausgeschaltet. Das Kohlenmonoxyd wirkt dagegen auch bei der tiefen Temperatur reduzierend auf das Reagens ein, das schließlich gelbe oder braune Farbe annimmt.

Wird bei gleichbleibendem Druck gearbeitet, so kann die Kohlenmonoxydkonzentration aus dem Volumen des hindurchgeleiteten Gases und dem Extinktionsmodul des entstandenen Silbersols ermittelt werden. Die Messung erfolgt bei etwa 420 mμ).

Es werden zufriedenstellende Resultate im Bereich von 0,001—0,5% CO erhalten.

Literatur

[1] BAYER, F.: Gasanalyse, Berlin, 1941. — [2] CIUHANDU, GH.: Studii Cercetari ştiinţ., **II**, 1, 133 (1955). — [3] CIUHANDU, GH.: Studii Cercetari Chimie, **III**, 3, 244 (1955); **IV**, 3, 189 (1956); diese Z. **155**, 321 (1957); **161**, 345 (1958). — [4] CIUHANDU, GH.: Studii Cercetari Chimie, **VII**, (1959) (im Druck). — [5] CIUHANDU, GH., u. GH. KRALL: Revista de Chimie (1959) (im Druck). — [6] DALLER, W.: diese Z. **103**, 83 (1935). — [7] DITTRICH, E.: Angew. Chemie, **43**, 979 (1930); vgl. diese Z. **84**, 446 (1931). — [8] MANCHOT, W., u. G. LEHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1261 (1931); vgl. diese Z. **87**, 198 (1932).

Dr. GH. CIUHANDU, str. Michelangelo 1, Timişoara, Rumänien

Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University (Egypt, U. A. R.)

Oxidation with Manganate Solutions*

II. Reduction of Manganate with Quadrivalent Tellurium

By

I. M. ISSA, M. G. E. ALLAM and M. M. A. AMER

With 5 Figures in the Text

(Received June 26, 1959)

In the previous investigation the reduction of manganate with trivalent arsenic was studied[4]. At the same time the titration of trivalent arsenic with manganate solution was tried. Trivalent arsenic is, however, a stronger reducing agent than quadrivalent tellurium as can be gathered from the redox potential of As^{5+}/As^{3+} and the Te^{6+}/Te^{4+} couples amounting to -0.67[5] and $+0.26$[3] respectively. The smaller reducing power of tellurite renders it of some interest in as much as it is not much affected

* Part I cf. Z. analyt. Chem. **172**, 21 (1960).

by atmospheric oxygen in alkaline solutions. The titration of permanganate with tellurite led also to some interesting results which indicated that the reducing power decreased by dilution, such that at certain alkalinities and concentration of tellurite reduction of permanganate could be checked at the manganate step. In this investigation the reduction between manganate and tellurite will be studied under a variety of conditions. The oxidation of tellurite with manganate was also studied by den Boef et al.[1], who concluded that Te^{4+} can be determined accurately by titration with manganate solutions. However, in continuation of our studies in this field we represent here our results on the reduction of manganate with quadrivalent tellurium which in our opinion gives a clearer picture about the mechanism of reduction of manganate.

The manganate and the tellurite solutions were prepared and standardised as previously described[3,4].

1. Oxidation of Tellurite with Manganate Solution

The reaction between manganate and quadrivalent tellurium takes place according to the following equation:

$$Mn^{6+} + Te^{4+} = Mn^{4+} + Te^{6+}.$$

Table 1. *Titration of Tellurite in the Presence of Telluric Acid with Manganate Solution*
Ratio $Te^{6+} : Mn^{6+} = 5:1$

Molarity of NaOH M	Vol. of K_2MnO_4 soln. ml	Vol. of tellurite soln. ml	Normality of K_2MnO_4	Normality of tellurite theoretical	Normality of tellurite found	Max. inflection per 0.1 ml in mV	Error %
1	12.92	4	0.0602	0.0973	0.0972	109	0.1
1.5	12.92	4	0.0602	0.0973	0.0972	121	0.1
2	12.92	4	0.0602	0.0973	0.0972	132	0.1
2.5	12.91	4	0.0602	0.0973	0.0971	128	0.21
0.5	3.15	2.5	0.0768	0.0486	0.0484	98	0.41
0.5	6.33	5	0.0768	0.0486	0.0486	99	—
0.5	9.5	7.5	0.0768	0.0486	0.0486	94	—
0.5	12.62	10	0.0768	0.0486	0.0485	88	0.21

From the redox potentials of the systems involved in the reaction and the number of electrons consumed, the equilibrium constant of the reaction K and the degree of completion α were found to be $2.3 \cdot 10^{-9}$ and $6.9 \cdot 10^{-3}$ or $2.2 \cdot 10^{-11}$ and $3.8 \cdot 10^{-3}$ in the presence or absence of telluric acid as calculated from the relations: $-\text{Log } K = (E_1 - E_2)\, n/0.059$ and $\alpha = K^{\frac{1}{z_1+z_2}}$ in which E_2 representing the potential of the Te^{6+}/Te^{4+} system is taken $= +0.26$ V[3] that of the Mn^{6+}/Mn^{4+} system $= 0.515$ and 0.545 V[4] in the presence and absence of telluric acid respectively, n the number of Faradays consumed in the reaction and z_1 and z_2 the valency changes for both ion pairs.

As may be expected from these calculations, the titration of quadrivalent tellurium with manganate should give results which coincide fairly well with the theoretical values. This is confirmed by the results obtained in the presence and absence of telluric acid as shown in Tables 1 and 2.

Table 2. *Titration of Tellurite in the Absence of Telluric Acid with Manganate Solution*

Molarity of NaOH M	Vol. of K_2MnO_4 soln. ml	Vol. of tellurite soln. ml	Normality of K_2MnO_4	Normality of tellurite theoretical	Normality of tellurite found	Max. inflection per 0.1 ml in mV	Error %
0.5	4.08	5	0.0556	0.0226	0.0227	54	0.44
1	4.08	5	0.0556	0.0226	0.0227	78	0.44
1.5	4.06	5	0.0556	0.0226	0.0226	82	—
1.5	2.05	5	0.0556	0.0113	0.0114	110	0.88
0.5	2.70	5	0.0572	0.0155	0.0154	92	0.65
1	2.71	5	0.0572	0.0155	0.0155	109	—
1.5	2.70	5	0.0572	0.0155	0.0154	121	0.65

The titration curves of TeO_3^{2-} with MnO_4^{2-} shown in Figs. 1 and 2 are characterised by sharp inflections at the end points which increase with

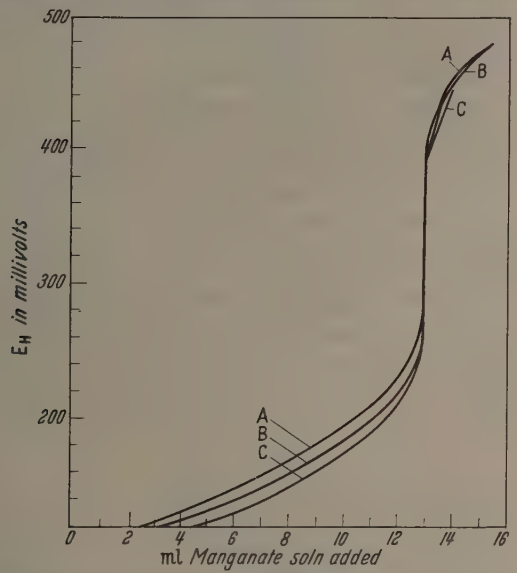


Fig. 1. Titration of 4 ml 0.0973 N Te^{4+} soln. with 0.0602 N Mn^{6+} soln. *A* 1.5 N NaOH; *B* 2 N Na OH; *C* 2.5 N NaOH.

increasing concentration of alkali. The reaction under hand takes place rapidly at the beginning of the titration as it requires in the absence of telluric acid 1—2 min. but slows near the end point at which times

varying from 4—7 min are required for the attainment of equilibrium. The time increases with the decrease of concentration of tellurite. The sluggishness of the reaction in the absence of telluric acid may be due to the deposition of manganese dioxide on the indicator platinum electrode. Addition of an electrolyte such as NaCl enhances the attainment of equilibrium. The same effect is brought about by the addition of telluric acid which reacts with MnO_2 to give a clear solution. The effect of MnO_2 on the equilibrium is also apparent from the fact that in the titration of permanganate with reducing agents, the equilibrium is attained rapidly as long as the reaction involves the reduction of permanganate to manganate and becomes slower when manganate is involved in the reaction. Enhancement of the equilibrium is not the only advantage for telluric acid, but in its presence the inflections at the end point are sharper and it becomes possible in its presence to titrate more dilute solutions (to be published later). As may be observed from the titration curves the formal redox potential of the TeO_4^{2-}/TeO_3^{2-} system decreases with increasing alkalinity of the reaction medium (Fig. 1), and by increasing concentration of tellurite (Fig. 2).

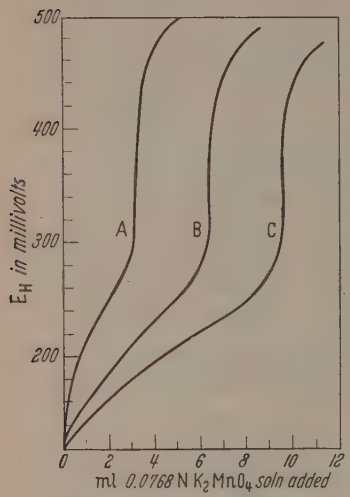


Fig. 2. Titration of 0.0486 N Te^{4+} soln. with 0.0768 N Mn^{6+} soln. in 0.5 N NaOH. *A* 2.5 ml Te^{4+}; *B* 5 ml Te^{4+}; *C* 7.5 ml Te^{4+}

2. Reduction of Manganate Solution with Tellurite

As was previously shown and as confirmed in several cases, reduction of permanganate with reducing agents takes place in two sharply defined steps[5]:

(i) Reduction of MnO_4^- to MnO_4^{2-} and this takes place rapidly:

$$MnO_4^- + OH^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + OH$$

(ii) Reduction of MnO_4^{2-} to MnO_2 according to:

$$MnO_4^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons H_2MnO_3 + 2OH + 2OH^-$$

which is slower than reaction (i). In the reduction of permanganate with tellurite the second step is followed when the alkalinity is 0.2—0.5 N, under which conditions the titration curves are more or less smooth in the presence or absence of telluric acid, with but a single inflection corresponding to the MnO_4^{2-}/MnO_2 step. As the alkalinity is increased

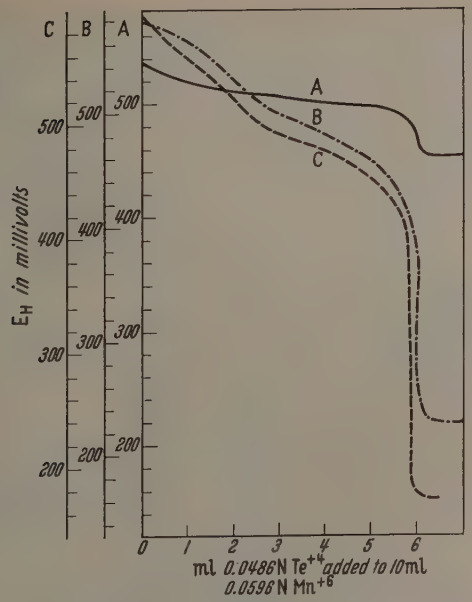


Fig. 3. Titration of 0.0596 N Mn^{6+} soln. with 0.0486 N Te^{4+} soln. *A* 0.5 N NaOH; *B* 2.5 N NaOH; *C* 5 N NaOH

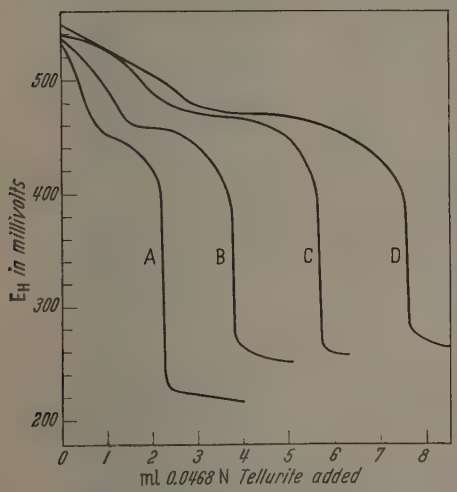


Fig. 4. Titration of 0.0739 N Mn^{6+} soln. with 0.0486 N Te^{4+} soln. in 1.5 N NaOH. *A* 3 ml Mn^{6+}; *B* 5 ml Mn^{6+}; *C* 7.5 ml Mn^{6+}; *D* 10 ml Mn^{6+}

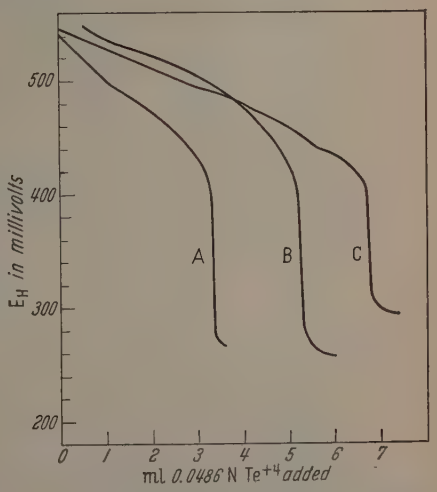


Fig. 5. Titration of 0.0666 N Mn^{6+} soln. with 0.0486 N Te^{4+} soln. in 1.5 N NaOH. *A* 5 ml Mn^{6+}; *B* 7.5 ml Mn^{6+}; *C* 10 ml Mn^{6+}

to 1 N or higher, this inflection increases in magnitude (Fig. 3). Furthermore, a break is observed which is more distinct in the presence of telluric acid than in its absence and which may correspond to the production of hypomanganate (Figs. 4 and 5). However, the step corresponding to hypomanganate is not sharp and does not occur at the theoretical end point of the Mn^{6+}/Mn^{5+} step. Accordingly, this step is of

Table 3. *Titration of Manganate in the Presence of Telluric Acid with 0.0486 N Telluric Acid*

Ratio : $Te^{6+} : Mn^{6+} = 7:1$

Molarity of NaOH M	Vol. of potassium manganate soln. ml	Vol. of tellurite soln. consumed ml	Molarity of potassium manganate theoretical	Molarity of K_2MnO_4 found	Maximum of inflection per 0.1 ml in mV	Error %
0.2	10	6.1	0.0596	0.0593	12	—0.5
0.5	10	6.09	0.0596	0.0592	18	—0.67
1	10	6.09	0.0596	0.0592	80	—0.67
1.5	10	6.13	0.0596	0.0596	86	—
2.5	10	6.09	0.0596	0.0592	130	—0.67
5	10	5.9	0.0596	0.0573	198	—3.8
1	10	5.70	0.0556	0.0554	96	—0.36
2.5	10	5.68	0.0556	0.0552	152	—0.72
1.5	3	2.26	0.0739	0.0732	140	—0.94
1.5	5	3.79	0.0739	0.0737	110	—0.27
1.5	7.5	5.70	0.0739	0.0739	130	—
1.5	10	7.60	0.0739	0.0739	105	—

Table 4. *Titration of Manganate in the Absence of Telluric Acid with 0.0486 N Tellurite Solution*

Molarity of NaOH M	Vol. of K_2MnO_4 soln. ml	Vol. of tellurite soln. consumed ml	Molarity of manganate theoretical	Molarity of manganate found	Maximum of inflection per 0.1 ml in mV	Error %
0.2	5	3.66	0.0712	0.07115	20	—
0.5	5	3.69	0.0712	0.0717	40	0.7
1	5	3.7	0.0712	0.0719	76	0.98
1.5	5	3.43	0.0666	0.0667	127	0.15
2.5	5	3.40	0.0666	0.0661	125	—0.9
1.5	7	4.82	0.0666	0.0669	100	0.45
1.5	10	6.81	0.0666	0.0662	92	—0.6

no analytical importance. The final end point on the other hand corresponding to the formation of manganese dioxide can be applied for the determination of manganate using tellurite as a titrant. Thus as may be seen from the data shown in Tables 3 and 4, good results are obtained with errors not exceeding 0.9% both in presence or absence of telluric acid provided that the alkalinity does not exceed 2.5 N, otherwise the end points are attained earlier than the theoretical values.

The reaction involving reduction of manganate with tellurite is not very rapid but is faster at higher than at lower alkalinities and therefore it is recommended to carry out the titrations at 1.5 N NaOH due apparently to the decreased value of the redox potential of the Te^{6+}/Te^{4+} system. In the case of arsenite a lower alkalinity was recommended in order to prevent reduction of Mn^{6+} to lower state of oxidation than Mn^{4+}, a phenomenon which does not usually occur in the presence of telluric acid.

3. Oxidation of Tellurite with Manganate Solution, using Oxalic Acid as a Reductant for Excess Manganate

From the above results, the following procedure can be deviced for the determination of tellurite using manganate as an oxidant. The method consists in mixing tellurite with an excess of manganate solution in the presence or absence of telluric acid and 0.25—2 N NaOH. The solution

Table 5. *Oxidation of Tellurite with Manganate Solution using Oxalic Acid for Titrating Excess K_2MnO_4*

Normality of Oxalic Acid = 0.0954 N

Molarity of NaOH M	Vol. of tellurite soln. ml	Normality of K_2MnO_4 soln. ml	Total K_2MnO_4 consumed	Vol. of oxalic acid soln. ml	Vol. of K_2MnO_4 ≡oxalic	Normality of tellurite theoretical	Normality of tellurite found	Error %
1	2	0.0424	8.04	3	6.75	0.0274	0.0273	—0.36
1	4	0.0424	9.32	3	6.75	0.0274	0.0272	—0.73
1	6	0.0424	10.62	3	6.75	0.0274	0.0273	—0.36
1	8	0.0424	11.93	3	6.75	0.0274	0.0275	—0.36
1	4	0.0568	6.96	3	5.03	0.0274	0.0274	—
2	4	0.0568	6.96	3	5.03	0.0274	0.0274	—
0.25	4	0.0568	6.97	3	5.03	0.0274	0.0275	0.36
1	4	0.0566	7	3	5.06	0.0274	0.0275	0.36
1	4	0.0566	7.01	3	5.06	0.0274	0.0276	0.73
1.25	8	0.0566	10.60	4	6.74	0.0274	0.0273	0.36

mixture is left a few minutes and an excess of oxalic acid is added together with an amount of sulphuric acid sufficient to neutralise the alkali and bring the acidity to 1 N. After heating to 60° C the excess oxalic acid is titrated with $KMnO_4$ solution. Representative results are shown in Table 5.

Summary

The reaction of tellurite with manganate solution is not rapid in 0.2—0.5 N NaOH but is enhanced at higher alkalinities. Titration of tellurite with manganate gives accurate results. The titration of manganate with quadrivalent tellurium gives good results both in the presence or absence of telluric acid but the accuracy is better in the presence of telluric acid than in its absence. In the titration curve of manganate the step corresponding to hypomanganate is observed only in the presence of telluric acid and above 1 N NaOH.

References

[1] den Boef, G., J. den Boef-Nugteren u. B. van Laar: Z. analyt. Chem. **166**, 422 (1959). — [2] Holluta, J.: Z. physik. Chem. **101**, 343 (1922); **102**, 32, 276 (1923); **103**, 464 (1924). — [3] Issa, I. M., R. M. Issa and A. A. Abdul Azim: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 512 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 133 (1955). — [4] Issa, I. M., H. Khalifa and M. G. Allam: Z. analyt. Chem. **172**, 21 (1960). — [5] Latimer, W. H.: Oxidation Potentials, Prentice Hall, New York, 2nd, edit. 1959, p. 115.

Prof. Dr. I. M. Issa, Chemistry Dept., Assiut University, Assiut (Egypt, U.A.R.)

Chem. Dept. Faculty of Science, Cairo University and Assiut University
(Egypt, U. A. R.)

Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride

I. Direct Titration of Quadrivalent Tellurium with Potassium Permanganate in Acid Medium in the Presence of Sodium Fluoride

By
I. M. Issa and M. Hamdy

(Received August 5, 1959)

No method has been given up till now which involves the direct titration of quadrivalent tellurium with permanganate in acid medium. The method of Schrenk and Browning[5] consists in the oxidation of Te^{4+} with an excess of permanganate, followed by reducing the excess oxidant with ferrous iron. Oxidations with permanganate in alkaline solutions have been studied by Moser and Miksch[4], Issa and Awad[1], and Issa and Issa[2]. The difficulty with the direct titration of tellurite with permanganate in acid medium is the separation of insoluble oxides of manganese, which render the titration impossible. This is because the brown colour of MnO_2 vitiates the end point. Furthermore the production of reduction products of unknown composition renders it impossible to calculate the concentration from the results, even if the end point is detected potentiometrically.

The same phenomenon was observed before when dealing with the titration of Hg_2^{2+} mercury with permanganate[3]. This difficulty was overcome in the latter case by the addition of fluoride ions which were capable of capturing trivalent manganese. The aim of the present investigation is to study the reaction of quadrivalent tellurium with permanganate in presence of fluoride and to find out whether the method can be applied for the titration of Te^{4+}.

Experimental

Preparation of Solutions

Solutions of potassium permanganate (0.1091 N), sodium tellurite (0.0799 N) and mercurous nitrate (0.0740 N) were prepared and standardised as given before[2,3]. 9 N sulfuric acid, 2% NaF and 0.25 M $CuSO_4$ solutions were prepared from the Analar products.

The water used in preparing the solutions was twice distilled from alkaline permanganate.

Titration Procedure

A preliminary titration of tellurite, with permanganate is made in the presence of 10 ml of 2% NaF solution and 5 ml of 9 N sulfuric acid in order to obtain a rough idea about the concentration of tellurite. Another volume of tellurite solution is mixed in a conical flask with not less than two equivalents of monovalent mercury, 50—75 ml of 2% NaF solution, 5—10 ml 9 N sulfuric acid and an appropriate amount of $CuSO_4$ so that the ratio of the latter to Mn^{3+} formed at the end point should be 1:12. The mixture is then titrated with permanganate solution. A blank experiment with all reagents used except tellurite should be made in order to obtain the exact volume of permanganate solution equivalent to tellurite.

Results

On titrating tellurite solutions under the proper conditions which were applied in the case of mercurous i.e. in the presence of 2.5—10 ml of 9 N sulfuric acid and 50—75 ml of 2% NaF solution, it was observed that the volume of $KMnO_4$ consumed is larger than that required for the reduction of permanganate to the manganic state. This lead us to assume that $KMnO_4$ under these conditions is partly reduced to quadrivalent manganese. In general, the amount of error decreased on increasing the tellurite concentration. Increasing the acidity and the fluoride concentration increases the error too. The smallest error of 4.5% was observed on titrating 10 ml of 0.0799 N tellurite solution in presence of 10 ml of 2% NaF solution and 5 ml of 9 N sulfuric acid. Phosphate did not affect much the position of the end point.

A procedure consisting in mixing the tellurite with permanganate in presence of fluoride and back titrating the excess permanganate with mercurous gave also erroneous results.

Mercurous solutions were found to improve the results when they were mixed with the tellurite solution, although the role played by monovalent mercury is not very clear.

However it is essential to study the effect of the different factors involved viz. acidity, fluoridec oncentration and the mercurous tellurite ratio.

Effect of Acidity

The effect of acidity on the end point can be visualised from the data shown in Table 1. Good results are obtained when 5—20 ml of 9 N sulfuric acid are added. When the volume of the acid added is 25 ml an error amounting to 1.4% is obtained.

Table 1. *Titration of 5 ml of 0.0799 N Sodium Tellurite Solution + 5 ml of 0.0740 N Mercurous Nitrate Solution in Presence of 50 ml of 2% Sodium Fluoride, 5 ml of 0.25 M Copper Sulfate Solutions and Different Volumes of 9 N Sulfuric Acid*

Vol. of 9 N H_2SO_4 used ml	Total vol. of $KMnO_4$ consumed in titration (Hg_2^{2+} + Te^{4+}) ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by the tellurite ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4 \cong$ to the tellurite ml	Error %
5	8.80	4.56	4.575	— 0.33
10	8.79	4.55	4.575	— 0.55
15	8.78	4.54	4.575	— 0.77
20	8.84	4.60	4.575	+ 0.55
25	8.88	4.64	4.575	+ 1.42

Effect of Sodium Fluoride

The results shown in Table 2 represent the effect of NaF on the titration process when the volume of the 2% NaF solution added is varied from 25—100 ml. Under these conditions results concordant with the theoretical are obtained.

Table 2. *Titration of 5 ml of 0.0799 N Sodium Tellurite + 5 ml of 0.0740 N Mercurous Nitrate Solutions in Presence of 10 ml of 9 N Sulfuric Acid, 5 ml of 0.25 M Copper Sulfate and Different Volumes of 2% Sodium Fluoride Solutions*

Vol. of 2% NaF used ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by Hg_2^{2+} and Te^{4+} ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by the tellurite ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4 \cong$ to the tellurite ml	Error %
25	8.78	4.54	4.575	— 0.77
50	8.80	4.56	4.575	— 0.33
75	8.78	4.54	4.575	— 0.77
100	8.86	4.62	4.575	+ 0.99

Effect of Temperature

As can be seen from the data in Table 3, good results are obtained when the titrations were performed under the proper conditions of acidity and fluoride concentration at temperatures ranging between 25° and 50° C.

Table 3. *Titration of 5 ml of 0.0799 N Sodium Tellurite + 5 ml of 0.0740 N Mercurous Nitrate Solutions in Presence of 50 ml of 2% Sodium Fluoride Solution, 10 ml of 9 N Sulfuric Acid, 5 ml of 0.25 M Copper Sulfate Solution at Different Temperatures*

Temperature °C ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ equivalent to Hg_2^{2+} + Te^{4+} ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by the tellurite ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4 \cong$ to the tellurite ml	Error %
25	8.78	4.54	4.575	— 0.77
35	8.78	4.54	4.575	— 0.77
50	8.80	4.56	4.575	— 0.33

The Effect of Te^{4+}/Hg_2^{2+} Ratio

The effect of Te^{4+} concentration and the effect of the Te^{4+}/Hg_2^{2+} ratio on the course of the reaction are given in Table 4. Volumes amounting to 1—10 ml of 0.0799 N Te^{4+} solution were mixed with 5 ml of 0.0740 N Hg_2^{2+} solution and titrated with permanganate solution under the proper

Table 4. *Titration of Varying Quantities of 0.0799 N Sodium Tellurite + 5 ml of 0.0740 N Mercurous Nitrate Solutions in Presence of 50 ml of 2% Sodium Fluoride, 5 ml of 0.25 M Copper Sulfate Solutions*

Vol. of 0.0790 N tellurite ml	Hg_2^{2+}/Te^{4+} ratio	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by Hg_2^{2+} and Te^{4+} ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ consumed by the tellurite ml	Vol. of 0.1091 N $KMnO_4$ $\simeq$ to the tellurite ml	Error %
1	1:0.11	5.16	0.92	0.915	+ 0.55
2	1:0.22	6.07	1.83	1.83	0.00
3	1:0.32	6.98	2.74	2.745	— 0.18
4	1:0.43	7.90	3.66	3.66	0.00
5	1:0.54	8.78	4.64	4.575	— 0.77
6	1:0.65	9.75	5.51	5.49	+ 0.36
7	1:0.76	10.65	6.41	6.405	+ 0.08
8	1:0.86	11.57	7.33	7.32	+ 0.14
9	1:0.97	12.50	8.26	8.235	+ 0.3
10	1:1.08	13.46	9.22	9.15	+ 0.77
11	1:1.19	14.44	10.20	10.065	+ 1.32
12	1:1.28	15.46	11.22	10.98	+ 2.91

conditions of acidity and fluoride concentrations. The normality of Te^{4+} obtained thus agreed fairly well with the theoretical with an error of 0.77% provided that the ratio Te^{4+}/Hg_2^{2+} is smaller than 1 : 1 in moles.

These results indicate that a compound is formed between tellurite and mercurous mercury in which the ratio of Te^{4+} to Hg_2^{2+} is 1 : 1. This salt is probably present as undissociated compound because the titration of both constituents takes place simultaneously, as observed potentiometrically. Errors as high as 1.32% and 2.91% are obtained when the ratio of Te^{4+}/Hg_2^{2+} is 1.19 : 1 and 1.28 : 1 respectively.

Summary

Titration of Te^{4+} with $KMnO_4$ is not possible owing to the formation of MnO_2. The titration fails also in the presence of fluoride, although the reduction of $KMnO_4$ passes almost completely into Mn^{3+}. Accurate results are however obtained in the presence of Hg_2^{2+} mercury as a co-titer under the following conditions: a) the volume of acid added should be 5—20 ml 9 N sulfuric, b) the fluoride concentration = 25 to 100 ml of a 2% solution, c) temperature, 25—50° C, d) the Te^{4+} : Hg^{2+} ratio should be less than 1 : 1.

References

[1] Issa, I. M., and S. A. Awad: Analyst **78**, 487 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 221 (1955). — [2] Issa, I. M., and R. M. Issa: Chemist-Analyst **45**, 16 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 214 (1956). — [3] Issa, I. M., H. Khalifa and M. Hamdy: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 301 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 40 (1958). — [4] Moser, L., and R. Miksch: M. Chem. **44**, 349 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **66**, 246 (1925). — [5] Schrenk, W. T., and L. B. Browning: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2550 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **71**, 467 (1927).

Prof. Dr. I. M. Issa, Chemistry Dept., Faculty of Science, Assiut University, Assiut (Egypt, U.A.R.)

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L.-Eötvös-Universität, Budapest (Ungarn)

Die Verwendung von Bromchlor als Maßlösung in der Analyse

Neues Verfahren zur Bestimmung der Maleinsäure und Fumarsäure

Von
K. Burger und E. Schulek

(Eingegangen am 30. Juni 1959)

Schulek u. Mitarb. beschäftigen sich seit Jahrzehnten mit der Untersuchung des chemischen Verhaltens von Interhalogenverbindungen, in erster Linie des Bromchlors und Bromcyans. Diese Arbeiten haben zur Klärung einiger theoretischer Fragen und zur Lösung zahlreicher analytischer Probleme beigetragen.

Vor Besprechung der analytischen Bestimmung der Maleinsäure und Fumarsäure möchten wir uns einleitend zuerst noch kurz mit dem letzten Kapitel dieser Forschungsreihe, der analytischen Anwendung von Bromchlor als Maßlösung beschäftigen.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen steht in den wäßrigen Lösungen des Bromchlors ein Halogenierungs- bzw. Oxydationsmittel zur Verfügung, welches über eine bedeutend größere Reaktionsbereitschaft und über ein viel höheres Redoxpotential verfügt als das elementare Brom. Die größere Reaktionsbereitschaft läßt sich damit erklären, daß das Bromchlor in Lösungsmitteln mit hohen Dielektrizitätskonstanten (in erster Linie in Wasser) heterolytisch dissoziiert, wobei es in positiv geladene Brom-Kationen und in Chlorid-Anionen gespalten wird. Das Bromkation ist ein stark elektrophiles Reagens, das mit nucleophilen Reaktionspartnern (aromatischen Verbindungen, ungesättigten Doppelbindungen usw.) mit bedeutend höheren Geschwindigkeiten reagiert als

das weniger elektrophile elementare Brom. Elektrophilen Reagentien gegenüber zeigt das Bromchlor natürlich verminderte Reaktionsbereitschaft. Diese Tatsache ermöglicht die Durchführung einiger selektiver Bestimmungen; es gelingt z.B., die Doppelbindungen (nucleophile Gruppe) eines ungesättigten Aldehyds mit Bromchlor zu sättigen, ohne daß dabei die Aldehydgruppe (elektrophile Gruppe) durch das Bromchlor angegriffen wird.

Herstellung der Maßlösung

Nach früheren Untersuchungen[6] führt die Reaktion zwischen Bromat- und Bromid-Ionen in Gegenwart überschüssiger Salzsäure quantitativ zur Bildung von Bromchlor, wenn die Reaktionspartner in den der folgenden Gleichung entsprechenden Mengenverhältnissen vorhanden sind:

$$BrO_3^- + 2\,Br^- + 3\,Cl^- + 6\,H^+ = 3\,BrCl + 3\,H_2O\,. \qquad (1)$$

In der überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung liegt das Bromchlor nach unseren Untersuchungen[3] in Form des komplexen Kations $[Br(HCl)_6]^+$ mit der Stabilitätskonstante $(2{,}6 \pm 1{,}0) \cdot 10^2$ vor. Der verhältnismäßig stabile Titer der salzsäurehaltigen Bromchlor-Maßlösung kann mit der Bildung dieses Komplexes erklärt werden. Bei entsprechender Lagerung ändert sich der Titer einer 0,1 n Bromchlorlösung, deren Salzsäurenormalität 1,5—2 ist, innerhalb von 3 Monaten um kaum 3—5%. Diese Lösung kann in Halogensubstitutions-, Additions- und Oxydationsreaktionen als analytische Maßlösung verwendet werden.

Halogensubstitutionsreaktionen

Wir haben zahlreiche Substitutionsreaktionen untersucht, die sich zwischen aromatischen Verbindungen und Bromchlor in wäßrigen Lösungen abspielen[5]. Die Versuche zeigen, daß als Reaktionsprodukte in jedem Falle die entsprechenden Bromderivate und Chloridionen entstehen. Bei aromatischen Substitutionsreaktionen in wäßriger Lösung reagiert also das Bromchlor eindeutig, und zwar gehen hier ausschließlich Bromierungsreaktionen vor sich. Die Reaktionen mit Bromchlor verlaufen mit wesentlich höheren Geschwindigkeiten als die mit elementarem Brom. Während z.B. bei der quantitativen Bestimmung der Salicylsäure nach Koppeschaar eine Bromierungszeit von 60 min erforderlich ist, genügen für den gleichen Zweck bei dem Bromchlor-Verfahren nur 2 min. Dieser Vorteil kann zur Lösung einiger analytischer Probleme ausgenützt werden[4].

Halogenadditionsreaktionen

Bei der Untersuchung der Bromchloraddition einiger in Wasser löslicher ungesättigter organischer Verbindungen haben wir festgestellt, daß sich als erste Stufe immer ein Bromchlor-Derivat bildet, von dem

das Chlor in einigen Fällen unter Bildung von Bromhydrin spontan abgespalten wird. Auch bei den sich in wäßriger Lösung von selbst nicht zersetzenden α,β-Bromchlorderivaten wird bei der alkalischen Hydrolyse zuerst das stärker elektronegative Halogen, das Chlor abgespalten[7].

Verglichen mit den Substitutionsreaktionen des Bromchlors unterstützt diese Erscheinung ebenfalls jene durch Schulek u. Pungor[8] im Laufe von Untersuchungen der Hydrolyse und der Cyanidreaktionen von Interhalogenverbindungen erkannte Gesetzmäßigkeit, nach der bei allen Reaktionen der Interhalogene, die in wäßrigen Lösungen unter Bildung von Halogeniden verlaufen, immer das Halogenidion die stärker elektronegative Komponente darstellt.

Die Addition des Bromchlors verläuft viel rascher als die Bromaddition. Die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann einfach erklärt werden, wenn man berücksichtigt, daß die ungesättigten organischen Doppelbindungen nucleophilen Charakter besitzen, mit elektrophilen Reaktionspartnern also zu reagieren imstande sind. Bei der Addition von elementarem Brom muß man ebendeshalb gleichfalls die Bildung und den Angriff eines Br^+-Kations annehmen. Daß das positive Bromkation des Bromchlors, welches in wäßriger Lösung heterolytisch (zu Br^+ und Cl^-) dissoziiert, mit dem nucleophilen Reaktionspartner mit größerer Geschwindigkeit reagiert als das elementare Brom bzw. das aus diesem im Laufe seiner sehr geringfügigen heterolytischen Dissoziation gebildete Br^+-Kation, ist durchaus verständlich. Eine weitere Steigerung der heterolytischen Dissoziation des Bromchlors führt zu weiterer Beschleunigung der Geschwindigkeit der Additionsreaktion.

Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit kann die Bromchlorlösung zur analytischen Bestimmung einiger ungesättigter organischer Verbindungen herangezogen werden. Wir berichten im folgenden über die Bestimmung von Maleinsäure und Fumarsäure.

Bestimmung von Maleinsäure bzw. Fumarsäure

A. Bestimmung in Abwesenheit von Quecksilbersalzen

Wie bekannt, wird die Additionsfähigkeit der ungesättigten organischen Verbindungen nicht nur durch den anzulagernden Reaktionspartner, sondern auch durch den Charakter jener Radikale weitgehend beeinflußt, welche an die in Nachbarschaft der Doppelbindung stehenden Kohlenstoffatome angeschlossen sind. Die stärker positiven Gruppen als der Wasserstoff (z. B. Methyl, Phenyl) wirken steigernd auf die Additionsfähigkeit, während diese durch negativere Gruppen (Halogen, Carboxyl) bedeutend herabgesetzt wird. Dies erklärt die Tatsache, daß Maleinsäure und Fumarsäure in saurem wäßrigem Medium mit elementarem Brom nicht bromiert werden können. Eine Bromchlor-Addition ist jedoch auf Grund des stärker elektrophilen Charakters dieser Verbindung möglich.

Unter analytischen Bedingungen spielt sich die Bromchlor-Addition der Maleinsäure im Laufe von 2, die der Fumarsäure im Laufe von 6 Std vollkommen ab.

Arbeitsvorschrift. Man versetzt die zu untersuchende Lösung in einem Bromierungskolben mit einem Überschuß der Maßlösung, die gemäß Gl. 1 (S. 99) äquivalente Mengen von Bromat und Bromid enthält und säuert mit Salzsäure an. Nach Ablauf der nötigen Reaktionszeit (2 bzw. 6 Std) wird der Überschuß an Bromchlor jodometrisch zurücktitriert. Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 1 bis $1{,}5\%$.

Nach Versuchen, die im Budapester Forschungsinstitut für Kunststoffindustrie durchgeführt wurden[9], eignet sich die Methode zur Bestimmung der im Laufe der Hydrolyse von Polyesterkunstharzen gebildeten Maleinsäure und Fumarsäure.

Ein Nachteil des Verfahrens ist — besonders im Falle der Fumarsäure — die verhältnismäßig lange Bromierungszeit.

B. Bestimmung in Gegenwart gut dissoziierender Quecksilber(II)-salze

Hübl[1], Winkler[10] u. a. hatten beobachtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Halogenaddition in Gegenwart von Quecksilber(II)-salzen größer ist als in deren Abwesenheit. Im allgemeinen sprechen die Autoren von katalytischen Reaktionen. Tatsächlich zeigt sich diese Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit aber nach den Literaturangaben und auch nach eigenen Erfahrungen nur in Gegenwart großer Mengen des Quecksilber(II)-salzes. Das Quecksilber(II)-salz reagiert mit dem elementaren Halogen unter Bildung eines schlecht dissoziierenden Quecksilber(II)-halogenids und eines positiv geladenen Halogenions (d.h. es begünstigt die heterolytische Dissoziation des elementaren Halogenids). Das positiv geladene Halogenion reagiert mit der ungesättigten Doppelbindung mit größerer Geschwindigkeit als das elementare Halogen. Bei dem Bromierungsverfahren nach Winkler[10] in Gegenwart von $HgCl_2$ bilden sich z.B. $HgBr_2$ und BrCl. Lucas u. Pressman[2] untersuchten die Bromierung zahlreicher ungesättigter Verbindungen mit elementarem Brom in Gegenwart von Quecksilbersulfat und stellten fest, daß unter den angewandten Bedingungen in zehntelnormalen Konzentrationen sowohl die Maleinsäure als auch die Fumarsäure innerhalb von 30 min quantitativ bromiert werden. Das von den Verfassern beschriebene Bestimmungsverfahren ist aber sehr schwerfällig und kompliziert.

Wir unterzogen daher die Bromchlor-Addition der Maleinsäure und Fumarsäure in Gegenwart von gut dissoziierenden Quecksilber(II)-salzen einer eingehenden Untersuchung. Zu den Messungen verwendeten wir eine gemäß Gl. (1) (S. 99) hergestellte 0,05 m (0,1 n) Bromchlor-Maßlösung, die in bezug auf Salzsäure 1 n gegebenenfalls 2 n war. Die bei den vorher beschriebenen Messungen angewandte neutral reagierende Bromat-Bromidlösung kann hier nicht verwendet werden, da die Quecksilber(II)-ionen mit dem Bromid das schlecht dissoziierende Quecksilber(II)-bromid liefern, welches mit dem Bromat in saurem Medium nur sehr langsam reagiert.

Arbeitsvorschrift. Erforderliche Reagentien: 0,1 n (= 0,05m) BrCl-Lösung; 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung; KJ p.a.; 0,5 m $HgSO_4$-Lösung; 1%ige Stärkelösung.

Bestimmung. Die zu untersuchende Maleinsäure oder Fumarsäure wird in einem Buchböckschen Bromierungskolben mit so viel 0,5 m $HgSO_4$-Lösung versetzt, als zur Bindung des gesamten Chloridgehalts der Maßlösung notwendig ist. Unmittelbar

Tabelle 1. *Bestimmung von Maleinsäure (mit BrCl)*

Angewandt Maleinsäure	Verbraucht 0,1 n BrCl-Lösung ml		Gefunden Maleinsäure	Differenz		BrCl Überschuß	Reaktionsdauer
mg	Einzeln	Mittelwert	mg	mg	%	%	Std
21,80	3,72 3,72	3,72	21,60	−0,20	−1,0	440	2
43,80	7,52 7,56	7,54	43,70	−0,10	−0,2	165	2
86,20	14,67 14,68	14,68	85,00	−1,20	−1,4	40	2
43,80	7,53 7,56	7,55	43,75	−0,05	−0,1	165	2
43,80	7,57 7,58	7,58	44,00	+0,20	+0,5	165	2

Tabelle 2. *Bestimmung von Fumarsäure (mit BrCl)*

Angewandt Fumarsäure	Verbraucht 0,1 n BrCl-Lösung ml		Gefunden Fumarsäure	Differenz		BrCl Überschuß	Reaktionsdauer
mg	Einzeln	Mittelwert	mg	mg	%	%	Std
17,76	3,06 3,07	3,07	17,81	+0,05	+0,28	220	6
17,76	3,03 3,05	3,04	17,64	−0,12	−0,67	550	6
29,95	5,20 5,20	5,20	30,18	+0,23	+0,77	190	6
59,37	10,23 10,22	10,23	59,37	±0,00	±0,00	95	6

nachher wird aus einer Winklerschen Nachfüllbürette (oder aus einer automatischen Bürette) so viel Bromchlorlösung in den Kolben einlaufen gelassen, daß der Bromchlorüberschuß mindestens 20%, höchstens jedoch 100—120% beträgt. Das Reaktionsgemisch ist nach Umschütteln fast vollkommen farblos. Bei Bestimmung von Fumarsäure bildet sich nach Zugabe der $HgSO_4$-Lösung ein weißer Niederschlag (Quecksilberfumarat), der bei Zugabe der Maßlösung allmählich wieder in Lösung geht. Nach Verstreichen der nötigen Reaktionszeit (15 min) wird dem Reaktionsgemisch so viel Kaliumjodid zugegeben, daß sich der anfangs abscheidende rote Quecksilberjodidniederschlag wieder auflöst (etwa 3—6 g). Das dem Bromchlorüberschuß äquivalente Jod wird in Gegenwart von Stärke als Indicator mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Der Farbumschlag von Blau nach Grün ist sehr scharf. (Die grüne Farbe rührt von Kaliumjodomercurat her.)

1 ml 0,1 n Bromchlorlösung entspricht 5,8035 mg Maleinsäure bzw. Fumarsäure. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 1\%$. (Der Titer der Bromchlorlösung soll parallel jodometrisch bestimmt werden.)

Nach unseren Untersuchungen kann nach dieser Methode sowohl die Maleinsäure als auch die Fumarsäure mit einer Reaktionszeit von 15 min bestimmt werden. Der einzige Nachteil des Verfahrens liegt in dem verhältnismäßig großen Kaliumjodidverbrauch.

Tabelle 3. *Bestimmung von Maleinsäure (mit BrCl + Hg^{2+})*

Angewandt Maleinsäure	Verbraucht 0,1 n BrCl-Lösung ml		Gefunden Maleinsäure	Differenz		BrCl Überschuß	Reaktionsdauer
mg	Einzeln	Mittelwert	mg	mg	%	%	min
22,22	3,83 3,82	3,83	22,22	0,0	0,0	100	30
22,22	3,82 3,84	3,83	22,22	0,0	0,0	150	30
22,22	3,80 3,81	3,81	22,11	−0,11	−0,5	150	15
44,06	7,60 7,62	7,61	44,16	+0,10	+0,2	36	15

Tabelle 4. *Bestimmung von Fumarsäure (mit BrCl + Hg^{2+})*

Angewandt Fumarsäure	Verbraucht 0,1 n BrCl-Lösung ml		Gefunden Fumarsäure	Differenz		BrCl Überschuß	Reaktionsdauer
mg	Einzeln	Mittelwert	mg	mg	%	%	min
29,95	5,12 5,12	5,12	29,71	−0,24	−0,8	81	30
29,95	5,14 5,17	5,16	29,95	0,0	0,0	44	30
29,95	5,15 5,16	5,16	29,95	0,0	0,0	44	15
59,36	10,29 10,31	10,30	59,78	+0,42	+0,7	36	15
59,36	10,19 10,21	10,20	59,20	−0,16	−0,3	10	15

Bestimmung von Maleinsäure und Fumarsäure nebeneinander

Bekanntlich ist das Quecksilberfumarat ein schwerlöslicher Niederschlag, während sich das Quecksilbermaleinat in Wasser gut löst. Wir versuchten also, den Quecksilberfumaratniederschlag durch Filtration von der Maleinsäure zu trennen und letztere auf die oben beschriebene Weise zu bestimmen.

Im Laufe der durchgeführten Versuche zeigten sich aber mehrere Schwierigkeiten. Die Löslichkeit des Quecksilberfumarats nimmt mit dem Säuregehalt der Lösung proportional zu. Die durch uns verwendete $HgSO_4$-Lösung enthielt jedoch zur Zurückdrängung der Hydrolyse etwa 20% Schwefelsäure. Das in der Kälte ausgefällte Quecksilberfumarat scheidet sich in sehr feiner Verteilung ab und geht selbst durch die dichtesten Filterpapiere. Versuchten wir aber die Teilchengröße des Niederschlages durch Kochen oder längeres Lagern zu erhöhen, wurde der in der Lösung befindliche Überschuß an Quecksilber(II)-ionen durch die Maleinsäure gebunden (Mercurierung) und die Maleinsäure verbrauchte dann weniger als die berechnete Menge Bromchlor.

Diese Schwierigkeiten lassen sich nach unseren Versuchen überwinden, wenn man in 0,01 n-Lösungen arbeitet. Zum vollständigen Ablauf der Addition sind in diesem Falle 30 min notwendig. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 2% und man benötigt bloß 1—2 g Kaliumjodid. (Die Bestimmung der Fumarsäure im 0,01 n-Maßstab ist nicht zu empfehlen. Bei so stark verdünnten Lösungen werden die Meßergebnisse bei der Fumarsäure durch die Größe des Bromchlor-Überschusses, durch den p_H-Wert, durch die Reaktionszeit, das Lösungsvolumen usw. so weitgehend beeinflußt, daß die Verläßlichkeit der Messung in Frage gestellt werden kann. Ähnliches wurde bei der Maleinsäure nicht beobachtet.)

Tabelle 5. *Bestimmung von Maleinsäure neben Fumarsäure*

Angewandt		Gefunden Maleinsäure	Differenz	
Maleinsäure	Fumarsäure			
mg	mg	mg	mg	%
2,222	5,936	2,243	+0,021	+1,0
4,406	5,936	4,384	−0,022	−0,5

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Maleinsäure in Gegenwart von Fumarsäure. Die etwa 2—5 mg Maleinsäure und höchstens 6 mg Fumarsäure enthaltende Lösung, deren Volumen nicht mehr als 15 ml betragen soll, wird in Gegenwart von 1 Tropfen Methylrotindicator nahezu neutralisiert (auf eben noch Rot eingestellt). Zur Mischung werden unter vorsichtigem Rühren 5 Tropfen 0,5 m $HgSO_4$-Lösung zugegeben und die niederschlaghaltige Lösung wird nach 1 Std zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird durch ein Blaubandfilter (Schl. & Sch., Nr. 589[3]) in einen Bromierungskolben filtriert. Des weiteren verfährt man nach der Vorschrift S. 102, jedoch unter Verwendung von 0,01 n-Meßlösung. 1 ml 0,01 n Bromchlorlösung entspricht 0,58035 mg Maleinsäure.

Zusammenfassung

Die Verfasser haben ein einfaches Verfahren zur Herstellung einer in der Analyse brauchbaren Bromchlor-Maßlösung ausgearbeitet. Es wird festgestellt, daß die Bromchloradditionen infolge labiler Struktur des Bromchlors (heterolytische Dissoziation!) mit viel größerer Geschwindigkeit ablaufen als die Brom- oder Chloradditionen.

Gut dissoziierende Quecksilber(II)-salze sichern eine weitere Steigerung der heterolytischen Dissoziation des Bromchlors, weil sie mit den Chloridionen der Lösung ein schlecht dissoziierendes Quecksilbersalz bilden, was zur Folge hat, daß die Geschwindigkeit der Additionsreaktion beschleunigt wird. Die Bromchloraddition der Maleinsäure und auch der Fumarsäure verläuft bei Anwesenheit von Quecksilber(II)-ionen binnen 15 min quantitativ.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird ein analytisches Verfahren zur Bestimmung von Maleinsäure und Fumarsäure ausgearbeitet.

Es wird auch ein Verfahren zur Bestimmung von Maleinsäure allein neben Fumarsäure angegeben.

Literatur

[1] Hübl, B.: J. Soc. Chem. Ind. (London) **3**, 641 (1884). — [2] Lucas, H. J., u. D. Pressman: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 140 (1938); cf. Z. analyt. Chem. **127**, 52 (1944). — [3] Pungor, E., K. Burger u. E. Schulek: Magyar Kémiai Folyóirat, **65**, 301 (1959). — [4] Schulek, E., u. K. Burger: Acta pharmac. hung. **28**, 96 (1958). — [5] Schulek, E., u. K. Burger: Talanta **1**, 147 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 378 (1959). — [6] Schulek, E., u. K. Burger: Talanta **1**, 219 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 378 (1959). — [7] Schulek, E., u. K. Burger: Acta Chim. Hung., Im Druck. — [8] Schulek, E., u. E. Pungor: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 402 (1952). — [9] Vancsó, Sz. J., u. G. K. Maros: Magyar Kémiai Lapja. Im Druck. — [10] Winkler, L. W.: Diese Z. **93**, 172 (1933).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII., Múzeum-körút 4/b (Ungarn)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Trennung des Niobs von Tantal durch Extraktion als Tributylammonium-Niobrhodanid*

Von

Max Ziegler, Oskar Glemser und Adolf von Baeckmann

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 3. August 1959)

Die Halogenoidkomplexe verschiedenster Übergangsmetalle lassen sich, wie berichtet[10], mit sehr gutem Nutzeffekt durch die verschiedensten in Wasser schwerlöslichen Solventien aus wäßrigem Medium extrahieren. Insbesondere gilt dies für die Rhodanidkomplexe. Dies wurde aufgezeigt an der Extraktion von Kobalt(II)-salz zu photometrischen Zwecken[12]** und der Extraktion von Eisen(III)-salz zur photometrischen Bestimmung[11] desselben, sowie zur Trennung Eisen/Aluminium[9].

* Herrn Professor Dr. W. Feitknecht zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Über Trennungsverfahren des Kobalts von anderen Metallen durch Extraktion wird in Kürze berichtet.

Im Laufe der systematischen Untersuchung über das Verhalten der Rhodanidkomplexe der verschiedenen Übergangsmetalle richtete sich das Augenmerk auch auf Niob und Tantal mit Rücksicht auf deren Trennungsmöglichkeit. Niob(V)-salz bildet bei der Gegenwart von Reduktionsmitteln (Sn^{2+}) in saurer Lösung gelb bis orange gefärbte Rhodanidkomplexe aus (Shapiro[8], Dobina u. Platonov[2], Alimarin u. Podvalnaja[1], Lauw-Zecha, Lord u. Hume[4]). Monjakova u. Fedorov[5] zeigen, daß der Niobrhodanidkomplex mit Äther extrahierbar ist. Während bei der photometrischen Bestimmung des Niobs durch die Anwendung des Reduktionsmittels auf die Eliminierung der Störungen durch Eisen(III)-salz Wert gelegt wird, wonach das Niob in dreiwertiger Form zu erwarten wäre (Sandell[7]), wird für Tantal(V)-Verbindungen allgemein eine schwerere Reduzierbarkeit als Folge der gegenüber Niob(V)-verbindungen höheren Bildungsenthalpien (Kelley u. Humphrey[3]) angenommen.

Unter Einsatz von Tri-n-butylammoniumchlorid als extraktionsförderndem Mittel bei Gegenwart von Alkalirhodanid können in stark salzsaurer Lösung Niob und Tantal mit Isoamylacetat extrahiert werden, ohne daß ein zusätzliches Reduktionsmittel benutzt wird*. Der Verteilungskoeffizient beträgt hier für Niob 7,5 und für Tantal 161 (Versuch I u. II, S. 108). Leitet man während der Extraktion Schwefeldioxyd unter Rühren ein und tropft im SO_2-Strom Tri-n-butylamin zu, so erfolgt Umkehrung der Verhältnisse. Das Niob wird nun extrahiert mit einem Verteilungskoeffizienten von 11 und das Tantal mit einem solchen von 0,2 (Versuche III u. IV). Kürzere Extraktionszeit (Versuche V u. VI) setzt diese beiden Verteilungskoeffizienten etwa im gleichen Verhältnis herab. Die Benutzung von Tributylammoniumsulfit an Stelle von Tributylamin + SO_2 (Versuche VII u. VIII) liefert Verteilungskoeffizienten von 0,14 für Niob und 0,0013 für Tantal. Jedoch liegen hier die Einsätze an Niob sowie an Tantal höher als bei den anderen Versuchen. Wie die Ansätze IX und X zeigen, wird bei nicht zu hohen Konzentrationen der zu trennenden Salze ein Verhältnis der Verteilungskoeffizienten von 330, ähnlich wie bei Versuch VII und VIII erreicht unter Heraufsetzung der Absolutwerte an extrahiertem Niob sowie Tantal.

Das in den Ansätzen benutzte Niob und Tantal lag als Nb_2O_5 und Ta_2O_5** vor mit folgender Reinheit

Material	Nb_2O_5 %	Ta_2O_5 %	FeO %
Nb_2O_5 ...	99,5	0,14	0,02
Ta_2O_5 ...	0,02	99,9	0,01

* Gesonderte Ansätze für Niob und für Tantal.

** Lieferfirma: Elektro Metallurgical Comp./Niagara Falls, N. Y.

Die Oxyde wurden mit jeweils der 20fachen Menge an Kaliumpyrosulfat unter Steigerung der Temperatur bis zur Rotglut im Platintiegel aufgeschlossen. Bei der Behandlung von Ta_2O_5 war es zur Erzielung eines vollständigen Aufschlusses notwendig, zur bereits ziemlich klaren, abgekühlten Schmelze einige Tropfen konz. Schwefelsäure zuzusetzen und erneut zu schmelzen. Die erhaltenen Schmelzen wurden nach dem Erkalten in feinpulverisierter Form zum Einsatz gebracht.

Die Untersuchung der nichtwäßrigen Phasen auf Niob bzw. Tantal wurde jeweils nach erfolgter Filtration durch Zusatz von Ammoniaklösung unter Umschütteln bis zur deutlich alkalischen Reaktion und Hydrolyse (unter Aufkochen) vorgenommen. Nach dem Stehen über Nacht wurde durch Papierfilter filtriert und mit ammoniakalischem, ammoniumnitrathaltigem Wasser und danach mit Methanol gewaschen. Nach erfolgtem Veraschen wurden die Oxyde ausgewogen. In analoger Weise gelangten die wäßrigen Phasen zur Gehaltsbestimmung an Niob und Tantal.

In den so gewonnenen Oxyden wurde in den Versuchen 1—7a der Niob- und Tantal-Gehalt nach der Methode von Palilla u. Mitarb.[6] durch photometrische Bestimmung der Peroxydkomplexe in stark schwefelsaurer Lösung bestimmt.

Bei den obengenannten Extraktionen des Niobs und Tantals aus den wäßrigen, sauren Lösungen ihrer Salze unter Anwendung von SO_2 bzw. Tributylammoniumsulfit wird angenommen — da die Gegenwart von Sulfitionen eine Umkehrung der Extraktionsverhältnisse gegenüber einer Extraktion bei Abwesenheit von schwefliger Säure verursacht —, daß vorzugsweise im bereits gebildeten Rhodano-Tantalatkomplex Rhodanogruppen desselben schrittweise durch Sulfitanionen ersetzt werden. Derartige Rhodano-Sulfitokomplexe, speziell des Tantals, sind aber unter den Versuchsbedingungen nicht extrahierbar.

Diese Annahmen erhalten eine Bestätigung dadurch, daß aus Lösungen, die Niob(V)- und Tantal(V)-salz im Gemisch enthalten, ohne die Anwendung von Alkalirhodanid aber bei Benutzung von TBA-Chlorid* keine beachtlichen Mengen an Niob- oder Tantalsalz extrahiert werden können (Tabelle Nr. 7 u. 7a), auch dann nicht, wenn während des Extraktionsvorganges SO_2 in die salzsaure, mit Ammoniumchlorid versetzte Probelösung eingeleitet wird. Es erfolgt hierbei durch das Schwefeldioxyd eine ebenso starke Hydrolyse** des Niob- wie auch des Tantalsalzes. Der Ansatz Nr. 7a zeigt an, daß auch ohne die Benutzung von Schwefeldioxyd bei sonst gleichen Bedingungen wie Ansatz Nr. 7 die beiden Metallsalze als Tributylammoniumchloridkomplexe nur in sehr geringem Maße extrahierbar sind. Aus diesen Versuchen kommt die Bildung von Rhodano-Sulfito-Mischkomplexen bzw. Rhodano-Hydroxo-Komplexen des Tantals in Erwägung, da keine völlige Hydrolyse bis zum $Ta_2O_5 \cdot aq$ erfolgt, sofern Rhodanidionen im Überschuß zugegen sind.

Im folgenden Versuchsteil werden zuerst Ansätze zur Extraktion von Niob aus Niob(V)-chloridlösungen und von Tantal aus Tantal(V)-chloridlösungen beschrieben, ferner die Extraktion von Niob aus Lösungen, die

* Tri-n-ButylAmmoniumchlorid.

** Hydroxo-Komplex-Bildung.

beide Salze etwa im Verhältnis 1:1 enthalten. Die Ergebnisse der letztgenannten Versuche sind in der Tabelle zusammengestellt. Aus den Versuchen 4a, 5a und 6a geht hervor, daß der prozentuale Niobgehalt der nichtwäßrigen Phase bei erneutem Einsatz zur Extraktion deutlich ansteigt.

Versuchsteil

A. Extraktionen von Niob oder Tantal aus Lösungen von Niob- oder Tantal-Chlorid

Versuche I und II

In einem Schütteltrichter wurden 50 ml einer Lösung von Niobpentachlorid in konz. Salzsäure mit einer Lösung von 10 g Ammoniumrhodanid in 75 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure vermischt und nach Zusatz von 20 ml Tri-n-butylammoniumchloridlösung und 20 ml Essigsäure-isoamylester 1 min kräftig geschüttelt. Die beiden Phasen wurden, wie oben angegeben, aufgearbeitet. Unter gleichen Bedingungen wurde ein Versuch II mit einer Lösung von Tantalpentachlorid in konz. Salzsäure durchgeführt.

Versuch	I	II
Vorgegeben	427,22 mg Nb_2O_5	366,83 mg Ta_2O_5
Volumen der anorg. Phase .	130 ml	135 ml
Volumen der org. Phase . . .	40 ml	42 ml
Gefunden in der org. Phase*	296,0 mg Nb_2O_5	351,18 mg Ta_2O_5
Gefunden in der anorg. Phase*	128,41 mg Nb_2O_5	7,86 mg Ta_2O_5
Verteilungskoeffizient . . .	7,5	161

Führt man jedoch diese Versuche unter etwas veränderten Bedingungen und unter Einleiten von Schwefeldioxyd durch, so zeigt es sich, daß Tantal nur noch in einem geringen Maße extrahiert wird, während Niob auch weiterhin gut extrahierbar bleibt. Die nächsten Versuche mögen dies veranschaulichen. Alle in der Folge beschriebenen Versuche wurden in der in Abb. 1 gezeigten Apparatur durchgeführt.

Versuch III

99,9 mg Nb_2O_5 wurden mit 2,75 g $K_2S_2O_7$ im Platintiegel aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wurde nach dem Abkühlen fein gepulvert und in den Reaktionskolben eingebracht. Sodann erwärmte man das Wasserbad auf 80°C, gab 50 ml konz. Salzsäure in den Reaktionskolben und leitete unter kräftigem Rühren Schwefeldioxyd ein. Nach 10 min wurden 5 g Ammoniumrhodanid in 50 ml Wasser über den Einfüllstutzen E_1 zugegeben. Dabei löste sich die in kleinen Mengen ausgefallene Niobsäure wieder völlig auf. Nun wurden 10 ml Tri-n-butylamin tropfenweise über den Einfüllstutzen E_2 in den Kolben gebracht**. Nachdem alles Amin zugesetzt war, wurden über E_1 20 ml Essigsäure-isoamylester zugesetzt. Nach weiteren 10 min wurde der Rührmotor abgestellt, das bis dahin auf etwa 80°C konstant gehaltene Wasserbad gegen ein kaltes ausgewechselt und das Einleiten von Schwefeldioxyd beendet. Die beiden Phasen wurden, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

* Die Differenz zwischen der Einwaage und der Summe der Auswaagen ist auf Verluste infolge Hydrolyse zurückzuführen.

** Dabei reagiert das Amin mit SO_2 unter Volumenverringerung und Braunfärbung.

Versuch IV

Versuch IV wurde wie Versuch III durchgeführt, jedoch unter Einsatz von 101,9 mg Ta_2O_5, die mit 3 g $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen worden waren.

Versuch V

207,9 mg Nb_2O_5 wurden mit 5,75 g $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in fein gepulvertem Zustand in den Reaktionskolben übergeführt und das Wasserbad zum Sieden erhitzt. Durch den Einfüllstutzen E_1 wurden nun unter starkem Rühren und Einleiten von Schwefeldioxyd 40 ml konz. Salzsäure zugegeben. Nach 20 min wurden 10 g Ammoniumrhodanid in 50 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure über E_1, nach weiteren 5 min 10 ml Tri-n-butylamin tropfenweise über E_2 eingebracht*. 5 min später wurden 20 ml Essigsäure-isoamylester zugesetzt und kurz darauf das Reaktionsgefäß durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Nach dem Kühlen wurde auch der Rührmotor abgestellt und das Einleiten von Schwefeldioxyd beendet; die beiden Phasen wurden wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Versuch VI

Versuch VI wurde wie Versuch V durchgeführt, jedoch wurden 206, 97 mg Ta_2O_5 eingesetzt, die mit 5,35 g $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen wurden. Bis zum Zusatz der Ammoniumrhodanidlösung wurde diesmal nur 10 min gewartet.

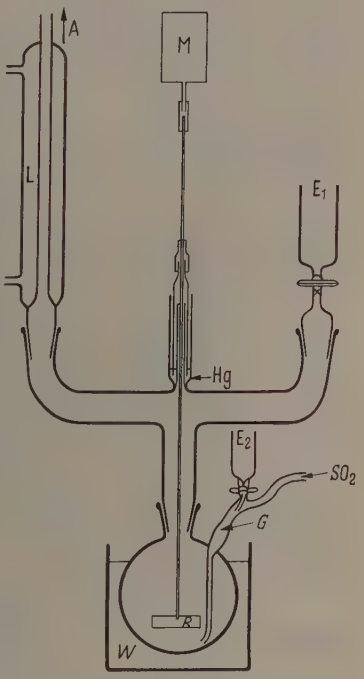


Abb. 1. Apparatur zur Extraktion. *M* Rührmotor. E_1 und E_2 Einfüllstutzen. *G* Gaseinleitungsrohr. *R* Rührer. *W* Wasserbad. *L* Liebigkühler. *Hg* Quecksilberverschluß. *A* Abzug

Versuch	III	IV	V	VI
Vorgegeben	99,9 mg Nb_2O_5	101,9 mg Ta_2O_5	207,9 mg Nb_2O_5	206,97 mg Ta_2O_5
Volumen der anorg. Phase .	101 ml	100 ml	89 ml	98 ml
Volumen der org. Phase . .	25 ml	25 ml	25 ml	25 ml
Gefunden in der org. Phase .	72,77 mg	4,72 mg	102,85 mg	4,32 mg
Gefunden in der anorg. Phase			88,16 mg	189,08 mg
Verteilungskoeffizient . . .	11	0,20	4,1	0,09

* Dabei reagiert das Amin mit SO_2 unter Volumenverringerung und Braunfärbung.

Versuch VII

500,4 mg Nb_2O_5 wurden mit 14,32 g $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen, die nach dem Erkalten feingepulverte Schmelze wurde in den Reaktionskolben gegeben. Das Wasserbad wurde zum Sieden erhitzt, 20 ml konz. Salzsäure sowie 10 ml Wasser wurden über E_1 in den Reaktionskolben gebracht. Zugleich wurde mit dem Rühren begonnen und Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach 5 min wurden 10 g Ammoniumrhodanid in 25 ml Wasser und 15 ml konz. Salzsäure zugesetzt. Nach weiteren 2 min wurden 20 ml Tri-n-butylammoniumsulfit, hergestellt durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Tri-n-butylamin, bis kein Schwefeldioxyd mehr absorbiert wurde, und wiederum 2 min später 70 ml Essigsäure-isoamylester zugesetzt. 2 min danach wurde der Reaktionskolben durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt, der Rührmotor abgestellt und das Einleiten von Schwefeldioxyd beendet.

Versuch VIII

Versuch VIII wurde wie Versuch VII durchgeführt, jedoch kamen 500,5 mg Ta_2O_5 nach Aufschluß mit 14,28 g $K_2S_2O_7$ zum Einsatz.

Versuch IX

Im Versuch IX, der wie Versuch VI durchgeführt wurde, kam Niobpentoxyd zum Einsatz, das vorher schon einmal extrahiert und durch die Aufarbeitung der organischen Phase eines anderen Versuches gewonnen worden war. Eingesetzt wurden 100,67 mg Nb_2O_5 (aufgeschlossen mit 4,2 g $K_2S_2O_4$).

Versuch X

Versuch X wurde wie Versuch VI durchgeführt. Bei diesem Versuch wurde durch Aufarbeiten der wäßrigen Phase von Versuch VI zurückgewonnenes Tantalpentoxyd verwendet. Es wurden 101,09 mg Ta_2O_5 (aufgeschlossen mit 4,20 g $K_2S_2O_7$) eingesetzt.

Versuch	VII	VIII	XI	X
Vorgegeben	500,4 mg Nb_2O_5	500,3 mg Ta_2O_5	100,67 mg Nb_2O_5	101,09 mg Ta_2O_5
Volumen der anorg. Phase .	65 ml	69 ml	98 ml	101 ml
Volumen der org. Phase . . .	90 ml	91 ml	25 ml	27,5 ml
Gefunden in der anorg. Phase	414,8 mg	498,5 mg	9,34 mg	94,8 mg
Gefunden in der org. Phase .	80,2 mg	0,89 mg	88,16 mg	2,9 mg
Verteilungskoeffizient . . .	0,14	0,0013	37,0	0,112

B. Extraktion von Niob und Tantal aus Mischungen von Niob- und Tantal-Chloridlösungen

Versuch 1

100,25 mg Ta_2O_5 und 100,18 mg Nb_2O_5 wurden mit 10,0 g $K_2S_2O_7$ in einem Platintiegel aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze fein gepulvert und in den Reaktionskolben gebracht. Nun wurde das Wasserbad zum Sieden erhitzt, durch E_1 gab man 80 ml konz. Salzsäure zu, schaltete das Rührwerk ein und begann mit dem Einleiten von Schwefeldioxyd. Nach 10 min wurden 20 g Ammoniumrhodanid in 100 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure zugesetzt. 5 min später wurde mit der tropfenweisen Zugabe von 10 ml Tri-n-butylamin begonnen (durch E_2) und nach weiteren 5 min wurden durch E_1 40 ml Essigsäure-isoamylester zugesetzt. Kurz darauf wurde der Reaktionskolben durch Eintauchen in kaltes Wasser

abgekühlt, das Einleiten des Schwefeldioxyds beendet und das Rührwerk abgestellt. Die Aufarbeitung der beiden Phasen erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Aus der organischen Phase wurden 45,76 mg und aus der anorganischen Phase 86,6 mg Oxydgemisch gewonnen.

Die Analyse nach der Methode von Palilla u. Mitarb. ergab für die Zusammensetzung des aus der organischen Phase gewonnenen Produktes ohne Berücksichtigung etwaiger geringer Verunreinigungen 93,7% Nb_2O_5 und 6,3% Ta_2O_5.

Versuch 2

Um festzustellen, ob das Verfahren sich auch für größere Mengen von Oxydgemischen eignet, wurden je 3,00 g Nb_2O_5 und Ta_2O_5 mit 100 g $K_2S_2O_7$ in einer Platinschale aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wurde fein pulverisiert in den Reaktionskolben gebracht. Nach dem Erhitzen des Wasserbades auf 90°C setzte man 600 ml konz. Salzsäure zu, schaltete das Rührwerk ein und begann mit dem Einleiten von Schwefeldioxyd. Nach 10 min wurden 120 g Ammoniumrhodanid in 550 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure zugegeben und nach weiteren 10 min begann der tropfenweise Zusatz von 120 ml Tri-n-butylamin (über E_2). Nach weiteren 10 min wurden 240 ml Essigsäure-isoamylester dem Reaktionsgemisch zugesetzt und 1 min später wurde das Einleiten von Schwefeldioxyd beendet. Gleichzeitig wurde das heiße Wasserbad gegen ein kaltes ausgetauscht und das Rührwerk abgestellt. Das Volumen der organischen Phase betrug nach dem Filtrieren 335 ml, das der anorganischen Phase 1135 ml. Aus der organischen Phase wurden 1,71 g Oxydgemisch der Zusammensetzung 82% Nb_2O_5 und 18% Ta_2O_5 gewonnen.

Aus der anorganischen Phase wurden 4,20 g Oxydgemisch der Zusammensetzung 30,3% Nb_2O_5 und 69,7% Ta_2O_5 gewonnen. Diese Analysen wurden wie bei den folgenden Versuchen nach dem Verfahren von Palilla u. Mitarb. ausgeführt, etwaige geringe Verunreinigungen wurden nicht berücksichtigt.

Die gewonnenen Produkte wurden auch auf spektrographischem Wege untersucht. Dabei wurden in dem aus der organischen Phase gewonnenen Produkt 84,6 % Nb_2O_5 sowie 15,1 % Ta_2O_5 und in dem aus der anorganischen Phase gewonnenen Produkt 30,5 % Nb_2O_5 und 69,4 % Ta_2O_5 gefunden.

Die Übereinstimmung der Analysenergebnisse ist als brauchbar zu bezeichnen besonders unter Berücksichtigung der Schwierigkeit der Bestimmungen.

Versuch 3

Bei diesem Versuch wurden gleichfalls je 3 g Nb_2O_5 und Ta_2O_5 eingesetzt, jedoch wurden die Oxyde vorher in die Chloride überführt. Der Versuch wurde unter den Bedingungen des Versuches 2 durchgeführt, jedoch war der Schwefeldioxydstrom stärker und kein Sulfat anwesend.

Das Volumen der organischen Phase betrug nach dem Filtrieren 300 ml und das der anorganischen Phase 1100 ml.

Aus der organischen Phase wurden 1,88 g Oxydgemisch der Zusammensetzung 94,7% Nb_2O_5 und 5,3% Ta_2O_5 gewonnen und aus der anorganischen Phase 3,70 g der Zusammensetzung 28,6% Nb_2O_5 und 71,4% Ta_2O_5.

Die auf spektrographischem Wege ermittelte Zusammensetzung des aus der organischen Phase gewonnenen Produktes war 93,0% Nb_2O_5 und 6,8% Ta_2O_5, für das Produkt der anorganischen Phase wurden 28,8% Nb_2O_5 und 71,1% Ta_2O_5 gefunden. Die Übereinstimmung der Analysen ist auch hier als gut zu bezeichnen.

Versuch 4

200,5 mg Ta_2O_5 und 200,5 mg Nb_2O_5 wurden mit 12 g $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen, die nach dem Abkühlen fein pulverisierte Schmelze wurde in den Reaktionskolben gebracht und auf siedendem Wasserbad mit 80 ml konz. Salzsäure und 20 ml

Wasser versetzt. Dann wurde das Rührwerk in Gang gesetzt und Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach 10 min führte man durch E_1 20 g Ammoniumrhodanid in 80 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure zu, begann nach weiteren 5 min mit dem Eintropfen von 20 ml Tri-n-butylamin über E_2, setzte nach weiteren 4 min 40 ml Essigsäure-isoamylester zu und kühlte kurz darauf den Reaktionskolben ab. Gleichzeitig wurde das Rührwerk ausgeschaltet und das Einleiten von Schwefeldioxyd beendet. Beide Phasen wurden zusammen durch eine Glasfritte 1 G 2 filtriert und im Scheidetrichter voneinander getrennt. Die organische Phase wurde erneut durch ein Stopffilter aus Filterflocken filtriert und in 2 gleiche Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde aufgearbeitet. Aus ihr ließen sich 41,75 mg eines Oxydgemisches der Zusammensetzung 91,8% Nb_2O_5 und 8,2% Ta_2O_5 gewinnen. Die andere Hälfte der organischen Phase wurde im Versuch 4a weiterverwendet.

Aus der anorganischen Phase wurden 221,9 mg Oxyde der Zusammensetzung 28,2% Nb_2O_5 und 71,8% Ta_2O_5 gewonnen.

Versuch 4a

100,4 mg Nb_2O_5 und 100 mg Ta_2O_5 wurden mit 5,95 g $K_2S_2O_7$ im Platintiegel aufgeschlossen. Auf dem siedenden Wasserbad gab man zu der im Reaktionskolben befindlichen, fein gepulverten Schmelze 40 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser, schaltete das Rührwerk ein und begann mit dem Einleiten von Schwefeldioxyd. 10 min später wurden 10 g Ammoniumrhodanid in 40 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure zugesetzt. Nach weiteren 5 min wurde mit dem Eintropfen von 10 ml Tri-n-butylamin über E_2 begonnen und nach weiteren 5 min die zweite Hälfte der im Versuch 4 gewonnenen organischen Phase zugegeben. 2 min danach wurde der Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt, das Rührwerk abgestellt und das Einleiten von Schwefeldioxyd beendet. Bei der Aufarbeitung wurden aus der organischen Phase 66,9 mg eines Oxydgemisches der Zusammensetzung 92,7% Nb_2O_5 und 7,3% Ta_2O_5 gewonnen, aus der anorganischen Phase 114,4 mg Oxyde mit 72% Ta_2O_5 und 28% Nb_2O_5.

Versuch 5

26,6 ml einer Lösung von $NbCl_5$ in konz. Salzsäure — entsprechend 400 mg Nb_2O_5 — sowie 12 ml einer Lösung von $TaCl_5$ in konz. Salzsäure — entsprechend 275 mg Ta_2O_5 — wurden bei kochendem Wasserbad zusammen mit 61,4 ml konz. Salzsäure in den Reaktionskolben gegeben. Unter starkem Rühren wurde mit dem Einleiten von Schwefeldioxyd begonnen. Nach 10 min wurden 20 g Ammoniumrhodanid in 90 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure über E_1 zugesetzt. Nachdem 5 min später 20 ml Tri-n-butylammoniumsulfit in den Kolben eingegeben waren, wurden 2 min später 40 ml Essigsäure-isoamylester zugesetzt. Kurz darauf wurde der Kolben gekühlt, das Rührwerk und der Schwefeldioxydstrom abgestellt; beide Phasen wurden dann, wie in Versuch 4 beschrieben, behandelt. Aus der Hälfte der organischen Phase konnten 47,8 mg Oxydgemisch der Zusammensetzung 90,9% Nb_2O_5 und 9,1% Ta_2O_5 gewonnen werden. Die andere Hälfte der organischen Phase wurde für den Versuch 5a aufgehoben.

Die wäßrige Phase wurde mit 5 ml Tri-n-butylammoniumsulfit versetzt und noch einmal im Schütteltrichter mit 20 ml Essigsäure-isoamylester extrahiert. Aus dem Extrakt konnten 5,3 mg Oxydgemisch gewonnen werden, das zu 79,4% aus Nb_2O_5 und zu 20,6% aus Ta_2O_5 bestand.

Die nunmehr zweimal extrahierte anorganische Phase wurde aufgearbeitet. Aus ihr wurden 461,6 mg Oxydgemisch der Zusammensetzung 54,8% Nb_2O_5 und 45,2% Ta_2O_5 gewonnen.

Versuch 5a

Dieser Versuch wurde unter gleichen Bedingungen wie Versuch 5 durchgeführt, jedoch unter Verwendung von nur der Hälfte des Niob- und Tantalpentachlorids. Auch von allen Reagentien wurde jeweils nur die Hälfte der dort angegebenen Mengen verwendet. Statt 20 ml Tri-n-butylammoniumsulfit wurden nur 7 ml davon verwendet, an Stelle der 40 ml Essigsäure-isoamylester nur 10 ml und dazu die Hälfte der im Versuch 5 gewonnenen organischen Phase. Aus der organischen Phase konnten 95,47 mg eines Oxydgemisches der Zusammensetzung 92,2% Nb_2O_5 und 7,8% Ta_2O_5 gewonnen werden.

Die anorganische Phase wurde im Schütteltrichter einer weiteren Extraktion mit 5 ml Tri-n-butylammoniumsulfit und 20 ml Essigsäure-isoamylester unterworfen. Aus dem Extrakt wurden 6,24 mg Oxydgemisch der Zusammensetzung 87,3% Nb_2O_5 und 12,7% Ta_2O_5 gewonnen, das aus der anorganischen Phase gewonnene Produkt (219,37 mg) bestand zu 59,5% aus Nb_2O_5 und zu 40,5% aus Ta_2O_5.

Wie aus den Versuchen 5 und 5a zu entnehmen ist, könnte bei der Anwendung von Extraktionskolonnen praktisch reines Nioboxyd gewonnen werden.

Um festzustellen, ob die Reaktion auch bei Zimmertemperatur durchführbar ist, wurde bei einem weiteren Versuch der Teil des Versuches, der in einer Extraktionskolonne vor sich gehen würde, bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Versuch 6

Die Schmelze von 300,5 mg Nb_2O_5 und 301,0 mg Ta_2O_5 mit 12,63 g $K_2S_2O_7$ wurde nach dem Erkalten in feingepulvertem Zustand in den Reaktionskolben gebracht. Nach Erhitzen des Wasserbades zum Sieden wurden 80 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser in den Kolben gegeben; unter starkem Rühren wurde mit dem Einleiten von Schwefeldioxyd begonnen, das 10 min später beendet wurde. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur kamen 20 g Ammoniumrhodanid in 80 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure, sowie 2 min später 20 ml Tri-n-butylammoniumsulfit in den Kolben. Nach weiteren 2 min wurden 40 ml Ester hinzugegeben und nach wenigen Minuten wurde das Rühren eingestellt. Die Phasen wurden wie im Versuch 4 aufgearbeitet. Die Hälfte der organischen Phase enthielt 39,75 mg Oxydgemisch, dessen Zusammensetzung mit 87,4% Nb_2O_5 und 12,6% Ta_2O_5 ermittelt wurde.

Versuch 6a

Der Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie der Versuch 6. Zur Anwendung kamen 155,46 mg Nb_2O_5 und 155,27 mg Ta_2O_5, welche mit 6 g Pyrosulfat aufgeschlossen waren. Wie in dem Versuch 4a wurden auch hier nur die Hälfte der Reagentien angewandt, jedoch nur 5 ml Tri-n-butylammoniumsulfit. Zur Extraktion diente die Hälfte der nichtwäßrigen Phase von Versuch 6. Nach dem erneuten Einsatz zur Extraktion enthielt sie 61,95 mg Oxydgemisch der Zusammensetzung von 90,0% Nb_2O_5 und 10,0% Ta_2O_5.

Zum Beweis der Tatsache, daß die beschriebenen Extraktionen auf der Bildung von Rhodanidkomplexen beruhen, wurden Kontrollversuche ausgeführt unter Verwendung von Tri-n-butylammoniumchlorid ohne Zusatz von Alkalirhodanid.

Versuch 7

5 ml einer Lösung von $TaCl_5$ in konz. Salzsäure — entsprechend 110 mg Ta_2O_5 — und 10 ml einer Lösung von $NbCl_5$ in konz. Salzsäure — entsprechend 145 mg Nb_2O_5 — wurden zusammen mit 25 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser in den Reaktionskolben gebracht, der sich im siedenden Wasserbad befand. Zugleich wurde das Rührwerk eingeschaltet und mit dem Einleiten von SO_2 begonnen. Nach

dem Ablauf von 10 min wurden 7 g Ammoniumchlorid, in 30 ml Wasser gelöst, und 10 ml konz. Salzsäure zugefügt, nach weiteren 5 min 20 ml einer 50%igen wäßrigen Tri-n-butylammoniumchloridlösung. 5 min später setzte man 20 ml Ester zu, wechselte nach weiteren 3 min das heiße Wasserbad gegen ein kaltes aus und stellte das Rührwerk und den SO_2-Strom ab.

Die nichtwäßrige Phase enthielt nur sehr geringe, nicht meßbare Mengen von Niob und Tantal. Aus der wäßrigen Phase ließen sich 248,5 mg Oxydgemisch von der Zusammensetzung 57,2% Nb_2O_5 und 42,8% Ta_2O_5 gewinnen.

Versuch 7a

Der Versuch wurde in ganz ähnlicher Weise durchgeführt wie Versuch 7, jedoch ohne Anwendung von Schwefeldioxyd. Aus der nichtwäßrigen Phase ließen sich 6,5 mg Oxydgemisch gewinnen, das mindestens 20% Ta_2O_5, mindestens 40% Nb_2O_5, ferner Eisen(III)-oxyd enthielt. Aus der wäßrigen Phase konnten 233,5 mg Oxydgemisch der Zusammensetzung 56,5% Nb_2O_5 und 43,5% Ta_2O_5 gewonnen werden.

Tabelle. *Versuche zur Trennung des Niobs von Tantal*

Versuch Nr.	In wäßriger Phase gegeben		In nichtwäßriger Phase gefunden			Bemerkungen
	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5 prozentualer Anteil im Oxydgemisch aus der nichtwäßrig. Phase	
	mg	mg	mg	mg		
1	100,2	100,2	81,2	5,5	93,7	
2	3000,0	3000,0	1400,0	310,0	82,0	
3	3000,0	3000,0	1780,0	100,0	94,7	
4	200,5	200,5	41,7	3,4	91,8	Die nichtwäßrige Phase von Nr. 4 wurde im Versuch 4a zur Extraktion benutzt, wobei zuerst SO_2 und nach 15 min TB-Amin zum Einsatz kam.
4a	100,5	100,0	62,0	5,0	92,7	
5	400,0	275,0	41,5	6,5	91,0	In Versuch 5a wurde die Hälfte der nichtwäßrigen Phase von Nr. 5 zur Extration benutzt.
5a	200,0	137,0	88,0	7,5	92,2	
6	300,5	301,0	34,7	4,1		In Versuch 6a wurde die Hälfte der im Versuch 6 gewonnenen nichtwäßrigen Phase erneut zur Extraktion benutzt. Behandlung mit SO_2 in der Hitze. Extraktion unter Verwendung von Tributylammoniumsulfit in der Kälte.
6a	155,5	155,5	55,8	6,2	87,4 90,0	
7	145,0	110,0	sehr geringe Mengen		—	Einsatz von [TBA] Cl + SO_2 + NH_4Cl (ohne Verwendung von Rhodanid).
7a	145,0	110,0	geringe Mengen		—	Ohne Einsatz von SO_2, sonst wie Versuch 7.

Zusammenfassung

Aus mineralsauren Mischlösungen von Niob- und Tantal-pentachlorid, die Rhodanid-, Sulfit- und Tributylammonium-Ionen enthalten, kann Niob mit Isoamylacetat vorzugsweise extrahiert werden. Bei einstufiger Extraktion beträgt die Reinheit des aus der nichtwäßrigen Phase gewonnenen Oxyds bis 95% Nb_2O_5. Die Anwendung von Extraktionskolonnen oder der Mehrstufen-Extraktion läßt Steigerungen dieser Reinheit erwarten.

Literatur

[1] Alimarin, I. P., u. R. L. Podvolnaja: Ž. anal. Chim. **1**, 30 (1946). — [2] Dobina, A. A., u. M. S. Platonov: Ž. prikl. Chim. **14**, 421 (1941). — [3] Kelley, K. K., u. G. L. Humphrey: Vgl. Brewer, L.: Chem. Reviews **52**, 1 (1953). — [4] Lauw-Zecha, A. B. H., S. S. Lord jr. u. D. N. Hume: Analyt. Chemistry **24**, 1169 (1952); vgl. diese Z. **143**, 305 (1954). — [5] Monjakova, L. N., u. P. F. Fedorov: Bull. Dept. Inventions Gosplan, Council of National Commissars of U.S.S.R. **1942**, 41. — [6] Palilla, F. C., N. Adler u. C. F. Hiskey: Analyt. Chemistry **25**, 926 (1953); vgl. diese Z. **144**, 372 (1954). — [7] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, p. 292, New York 1950. — [8] Shapiro, M. J.: Ž. prikl. Chim. **11**, 1028 (1938). — [9] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **157**, 19 (1957). — [10] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem. **68**, 411 (1956). — [11] Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: diese Z. **154**, 81 (1957); Angew. Chem. **69**, 174 (1957); vgl. diese Z. **159**, 145 (1957/58). — [12] Ziegler, M., O. Glemser u. E. Preisler: Angew. Chem. **68**, 436 (1956); vgl. diese Z. **155**, 381 (1957).

Dr. M. Ziegler, Göttingen, Hospitalstraße 8—10

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Über die radiometrische Bestimmung von Krypton-85 berichtet R. B. Regier[1]. In einer speziellen Apparatur wird die Probe mit Stickstoff gemischt und direkt dem Proportionalzähler zugeführt. Das Zählrohr wird mit einem Thallium-204-Standardpräparat geeicht. Das Verfahren gestattet die Messung von Aktivitäten im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ μC bis 10 mC/ml. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 7,1%. — Nähere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 54—55 (1959). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA). H. Zimmer

Wasserstoffperoxyd. Ein von R. Balley und D. F. Boltz[1] angegebenes spektralphotometrisches Differentialverfahren zur Bestimmung kleiner Gehalte von Wasserstoffperoxyd beruht auf der partiellen Oxydation vorgegebener definierter Mengen von Eisen(II)-ionen zu Eisen(III)-ionen durch das zu bestimmende Wasserstoffperoxyd und anschließendem Umsatz des überschüssigen zweiwertigen Eisens zum intensiv gefärbten Chelat mit 1,10-Phenanthrolin bzw. mit Bathophenanthrolin (= 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin). Die Differenzen der an solchen Lösungen gemessenen Extinktionen gegenüber denjenigen von Reagensblindlösungen bzw. von Lösungen mit bekanntem Wasserstoffperoxydgehalt ergeben

über entsprechende Eichkurven die gesuchten Konzentrationen. — *Arbeitsvorschrift. Verfahren mit 1,10-Phenanthrolin für 0,1—2,5 ppm Wasserstoffperoxyd.* In zwei 50 ml-Meßkolben gibt man genau gleiche Mengen Eisen(II)-salzlösung (0,2100 g Mohrsches Salz in Wasser lösen, mit 5 ml 72%iger Perchlorsäure versetzen, zu 1 l verdünnen und in die Lösung 5 g Aluminium in Form grober Stücke hineingeben). Diese Mengen sind an Hand von Vorversuchen so zu bemessen, daß der in der Meßlösung verbleibende Überschuß von Eisen(II)-ionen höchstens 0,03 mg/ml beträgt. In einen der beiden Kolben gibt man ein genau abgemessenes Volumen der Probenlösung; dann werden beide Kolben mit je 0,1 ml 72%iger Perchlorsäure und 10 ml Natriumacetat-Essigsäurepufferlösung und schließlich mit je 5 ml einer 0,05%igen wäßrigen Lösung von 1,10-Phenanthrolin versetzt. Man verdünnt mit Wasser zur Marke, läßt 15 min stehen und mißt dann die Differenz der Extinktionen beider Lösungen bei 510 mμ. — *Verfahren mit Bathophenanthrolin für 0,03—0,1 ppm Wasserstoffperoxyd.* Die Arbeitsweise entspricht derjenigen mit 1,10-Phenanthrolin. Der höchstzulässige Eisen(II)-überschuß ist 0,015 mg/ml. Das Reagens wird als 0,04%ige äthanolische Lösung verwendet. Die Meßlösungen werden mit Äthanol an Stelle von Wasser zur Marke verdünnt. Man vergleicht die Extinktionen bei 533 mμ. Beide Arbeitsweisen werden durch Kobalt(II), Quecksilber(I), Zinn(II)-Oxalat u. a. mit Wasserstoffperoxyd oxydierbare Substanzen gestört. Im übrigen gelten die gleichen Bedingungen wie bei den Eisenbestimmungen mit 1,10-Phenanthrolin und Bathophenanthrolin. Die Verff. geben bei H_2O_2-Gehalten von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l relative Standardabweichungen von 1,8 bzw. 2,8% an.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 117—119 (1959). Wayne State Univ., Detroit, Mich. (USA). H. Hartkamp

Flammenphotometrische Bestimmung von Spurenmengen Lithium, Natrium, Kalium und Calcium. H. Barańska[1] beschreibt auf Grund ihrer früheren[2] allgemeinen Untersuchungen die flammenphotometrische Bestimmung der Spuren von *Li, Na, K und Ca im Graphit für Atomreaktoren.* — *Ausführung.* 20 g der in einer Kugelmühle fein zerriebenen Graphitprobe werden in einer Quarzröhre bei 800° C im Sauerstoffstrom auf einem Pt-Schiffchen vollkommen verbrannt. Die entstandene Asche wird mit etwa 4 ml konz. Flußsäure und etwa 1 ml konz. Perchlorsäure auf einem Sandbad erhitzt und die Lösung dann eingeengt. Die Behandlung wird 2—3 mal (bis zum vollkommenen Auflösen der Asche) wiederholt. Danach wird mit etwa 2 ml konz. Salz- oder Schwefelsäure fast zur Trockne abgedampft. Den Rückstand löst man in Wasser und ergänzt die Lösung in einem 25 ml-Meßkolben mit weiterem Wasser bis zur Marke. Auf diese Art werden von jeder Probe 3 Untersuchungslösungen bereitet, außerdem stellt man eine Blindprobe der Reagentien her und unterwirft alles in der früher beschriebenen Art[2] der Emissionsmessung; die quantitative Auswertung geschieht mit Hilfe der vorher festgestellten „Standardlinien“[2]. — Die Streuung der Resultate beträgt für Li, K und Ca $\pm$ 2,5% und für Na $\pm$ 6,3% bei den Konzentrationen von 0,1 ppm Li, 1 ppm K oder Na und 10 ppm Ca. Änderungen der Verbrennungstemperatur in Grenzen von 600—900° C sowie anwesende fremde Elemente sind auf die Resultate ohne Einfluß.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 229—239 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warschau (Polen). — [2] Barańska, H.: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 138 (1957); vgl. diese Z. **171**, 114 (1959). M. Hřivnáč

Die Bestimmung von Lithium- und Kaliumchlorid in Gemischen mittels der elektrischen Leitfähigkeit beschreibt J. Zatloukal[1]. Die Lösung, die keine Salze außer LiCl und KCl enthalten darf, wird zur Trockne eingedampft und aus dem Rückstand die Gesamtkonzentration (LiCl + KCl) bestimmt. Darauf wird der

Rückstand in so viel Wasser aufgenommen, daß eine Lösung einer bestimmten Konzentration (z. B. 5 g/l) entsteht. Bei einer festgelegten Temperatur (25 ± 0,01° C) wird die elektrische Leitfähigkeit gemessen und aus einer, bei der gleichen Gesamtkonzentration und Temperatur aufgenommenen Eichkurve das Verhältnis LiCl:KCl entnommen. Zur Messung der Leitfähigkeit diente ein U-förmig gebogenes Glasrohr von 8 mm ⌀ (Länge des Mittelstückes 11 cm, Höhe der Schenkel 8 cm) mit im Mittelteil im Abstand von 8 cm eingeschmolzenen platinierten Pt-Elektroden (Fläche 5 × 5 mm). Das U-Rohr wurde in einen Thermostaten eingehängt und die Leitfähigkeit mittels einer mit einem Oscillographen als Nullinstrument verbundenen Meßbrücke bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung ist vom Verhältnis LiCl zu KCl abhängig und ist am größten bei einem Verhältnis 1:1 (± 0,2%). Bei einem Verhältnis LiCl:KCl = 1:10 beträgt sie ± 1%, bei 1:100 nur noch ± 10%.

[1] Chem. Průmysl **9**, 131—132 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. anorg. Chem. Ústí n. L. (Außig/Elbe) (ČSR). L. Killer

Die Bestimmung von Natrium durch Extraktionstitration war Gegenstand einer Untersuchung von L. V. Markova und K. E. Klejner[1]. Bei der Ausfällung von Natrium als Tripelsalz mit Uranylacetat fällt das Kalium zum Teil mit aus. Die Verff. zeigen, daß das Kalium die Analyse nicht stört, wenn die Natriumfällung als Natriumzinkuranylacetat geschieht und die Bestimmung dann auf Grund des Zinkgehaltes des Niederschlages erfolgt. — *Ausführung.* Die Fällung geschieht in der üblichen Art mit Zink- und Uranylacetat in essigsaurer Lösung. Enthält die Probe zwischen 0,1 und 0,5 mg Na, so wird das Ausfällen im „Schott-Tiegel" vorgenommen. Bei Natriummengen bis 1 mg läßt man vor dem Filtrieren 24 Std stehen, bei größeren Na-Mengen genügen 1—2 Std Absitzzeit. Man wäscht zunächst mit kleinen Portionen (0,5 bis 1 ml) Mutterlauge, dann mit Äthanol, das mit dem Tripelsalz gesättigt ist, schließlich mit Äther. Nach Auflösung des Niederschlags (z. B. in 2%iger Essigsäure oder in wäßriger Dithizonlösung) überführt man einen aliquoten Teil in einen Scheidetrichter und extrahiert das Zink als Dithizonat mit Hilfe der Extraktionstitration[2] mit in Tetrachlormethan gelöstem Dithizon (1,5—3 mg/100 ml). Aus dem Verbrauch dieser Titrationslösung wird der Natriumgehalt errechnet. Ein 50facher Überschuß von Kalium beeinflußt die Genauigkeit der Natriumbestimmung nicht, während ein 100facher Überschuß zu hohe Natriumwerte zur Folge hat.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 144—145 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR. — [2] Sandell, E. B.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 464 (1937). O. Gautsch

Kalium. *Der Endpunkt der Titration von Kalium mit Natriumtetraphenyloborat* läßt sich nach W. R. Amos und R. F. Sympson[1] amperometrisch feststellen, wenn der anodische Depolarisationsstrom des Borats an der Quecksilbertropfelektrode bei + 0,080 V gegen die an Natriumchlorid gesättigte Kalomelelektrode in Acetatpufferlösung (0,8 m) im Verlauf der Titration gemessen wird. $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ m Lösungen lassen sich dann bei Titration mit 0,05 bzw. 0,15 m Tetraphenyloboratlösung mit einem relativen Fehler von 0,8%, an der unteren Konzentrationsgrenze mit 1—3% zu hohen Eregbnissen analysieren. Gehalte bis zu 0,24 m Chlorid sind zulässig. Bromid und Jodid verursachen größere Fehler.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 133—135 (1959). Univ. Athens, Ohio (USA). K. Cruse

Zur Abtrennung und Bestimmung von radioaktivem Caesium in Gemischen von Kernspaltprodukten verwenden T. H. Handley und C. L. Burros[1] im Anschluß an Hydroxyd- und Carbonatfällungen das Natriumtetraphenyloborat. Die

Filtration des aus saurer Lösung (alkalisch ebenso) abgeschiedenen Caesiumtetraphenyloborats ist schwierig. Man zentrifugiert daher den Niederschlag, löst ihn mit möglichst wenig Aceton und fällt erneut durch Zugabe von abs. Alkohol. Die Filtration macht nun keine Mühe. Die Fällung wird bei 110° C getrocknet und gewogen. Die Störung durch Kalium-, Rubidium- und Ammonium-Ionen läßt sich durch eine vorausgehende spezifische Fällung des Caesiums als Silicowolframat beseitigen, wobei gleichzeitig eine beträchtliche Dekontamination von anderen Aktivitäten erreicht wird. Den Gehalt an ^{136}Cs und ^{137}Cs bestimmt man durch γ-Scintillationsspektrometrie. Es wird die Abtrennung des Caesiums von ^{90}Sr, ^{103}Ru, ^{95}Zr (im Gleichgewicht mit ^{95}Nb) und ^{144}Ce überprüft. Der Dekontaminationsfaktor ist in jedem Fall $\geq 10^6$. Die chemische Ausbeute an Caesium ist gewöhnlich 75% und mehr. — *Arbeitsweise.* In einem 50 ml-Zentrifugenglas fügt man zur Probe 1 ml Caesiumstandardlösung (6,4 g CsCl auf 1 l Wasser) und jeweils etwa 5 mg Eisen, Barium, Lanthan und Zirkonium und verdünnt auf 15 ml. Man stellt mit 1 m Natronlauge gerade alkalisch (Phenolphthalein) und gibt 1 ml 3 m Natriumcarbonatlösung zu. Man erwärmt, zentrifugiert, verwirft den Niederschlag und wiederholt dieselbe Fällung noch einmal. Nun säuert man das Zentrifugat mit 1 m Salzsäure gerade an, kühlt im Eisbad und versetzt tropfenweise unter Rühren mit 4 ml Natriumtetraphenyloboratlösung (siehe unten). Nach 10 min wird zentrifugiert, der Rückstand mit 5 ml Wasser gewaschen und die Waschlösung nach erneutem Zentrifugieren dekantiert. Man löst in möglichst wenig Aceton, fügt 1 ml 1 n Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 10 ml und wiederholt die Fällung durch Zugabe von 4 ml Phenyloboratreagens unter Eiskühlung. Der Niederschlag wird wieder wie beschrieben in Aceton gelöst und durch Zugabe von 10 ml absol. Äthanol, das 0.5 Gew-% Natriumtetraphenyloborat enthält, erneut gefällt (Eiskühlung). Nach 10 min filtriert man durch eine tarierte Filterplatte (Whatman Nr. 42 oder Munktell Nr. 00), wäscht mehrmals mit kleinen Anteilen Alkohol, trocknet 15 min bei 110° C und wägt. — In Gegenwart größerer Mengen Rubidium und Kalium verfährt man folgendermaßen: Man versetzt die Probe mit 1 ml Caesiumstandardlösung, 15 ml 6 m Salzsäure und 2 ml Silicowolframsäurelösung (1 g/ml). Nach 10 min wird zentrifugiert, die Fällung mit 5 ml 6 m Salzsäure gewaschen, in 0,5 ml 6 m Natronlauge wieder gelöst und mit 20 ml 6 m Salzsäure versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird verworfen. Die Silicowolframatfällung wiederholt man, löst den Niederschlag erneut in 0,5 ml 6 m Natronlauge und verfährt dann weiter wie bereits beschrieben. Die Messung der Aktivitäten erfolgt mit einem γ-Strahlenspektrometer mit „thalliumaktiviertem" Natriumjodidkristall als Detektor, einem DuMont-Multiplier Nr. 6263, einem Linearverstärker und einem „multichannel differential pulse analyzer". Ältere Proben enthalten nur noch ^{137}Cs, während jüngere Gemische von Kernspaltprodukten neben ^{137}Cs auch ^{136}Cs enthalten. — *Reagenslösung.* 4 g Natriumtetraphenyloborat und 1 g Aluminiumchloridhexahydrat werden in 100 ml Wasser gelöst. Durch tropfenweisen Zusatz von 6 m Natronlauge stellt man gerade phenolphthaleinalkalisch und läßt mehrere Stunden stehen. Nach dem Filtrieren verdünnt man mit Wasser auf 200 ml und bewahrt die Lösung im Eisschrank auf, wo sie mehrere Monate stabil bleibt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 332—334 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
E. Bankmann

Die quantitative Bestimmung von Cu, Zn, Tl und Mn durch innere Elektrolyse führt B. Sagortschew[1] in der Anordnung von B. Sagortschew, A. Liptschinsky (Lipčinsky) und Ch. Schejtanow[2] durch, in der eine mit Kollodium (4%ig in Äther) bedeckte Soxhlet-Zellstoffhülse als Diaphragma verwendet wird. Zur *Kupferbestimmung*[2] wird Zink in 5%iger, schwach mit Schwefelsäure angesäuerter Zink-

sulfatlösung gegen die Platinnetzkathode in der Kupferlösung (200—400 mg Cu) kurzgeschaltet. Die Kupferlösung soll 7—8 ml 2 n Schwefelsäure und 3 ml 2 n Salpetersäure in 80—100 ml enthalten. Der relative Fehler der Analyse liegt nach Elektrolyse über 1—1,5 Std bei $\pm 0{,}1\%$. — Zur *Zinkbestimmung*[3] wird Natriumamalgam als Anode verwendet, dessen Menge mit Rücksicht auf die nur 10—20%ige Stromausbeute groß bemessen wird und erst 1 Std nach Einfüllen des Anolyten (gesättigte, schwach alkalische Natriumsulfatlösung) zugegeben wird, so daß die Hülse mit Sicherheit auch an der gesamten Innenseite leitend ist. In alkalischer Lösung gelingt dann die Zinkabscheidung auf der verkupferten Platinkathode auf $\pm 0{,}3\%$, wenn das Auswaschen unter Strom erfolgt. — *Thallium* wird anodisch als Tl_2O_3 abgeschieden. Die Hülse wird hierzu mit einem dicken Brei aus Bleidioxyd und Schwefelsäure als Katholyt gefüllt[4]. — *Mangan* wird anodisch als Dioxyd gegen den gleichen Katholyten bestimmt. 15—25 mg werden in 3—5 Std oxydiert, wenn eine bewußt langsame Elektrolyse erfolgt, so daß überwiegend das Monohydrat des MnO_2 gebildet wird (dicke Kollodiumschicht; Natriumsulfatzusatz zu Katholyt, Anolyt-p_H-Wert 4,5).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 291—297 (1958). Inst. Chem. Technol., Sofia (Bulgarien). — [2] J. prakt. Chem. **3**, 40 (1956). — [3] Sagortschew, B., A. Liptschinsky, Ch. Schejtanow u. B. Jordanow: J. prakt. Chem. **4**, 241 (1957). — [4] Lipčinsky (Liptschinsky), A.: Vgl. diese Z. **160**, 41 (1958). K. Cruse

Die Hochfrequenztitration von Silber mit Ammonium- und mit Kaliumrhodanid, sowie auch die umgekehrte Titration haben B. R. Sant und A. K. Mukherji[1] eingehend auf die mit dem Oscillometer V (Sargent) und der 100 ml-Zelle erreichbare Genauigkeit untersucht. An der L-förmigen Titrationskurve wird bei Titration von 3,2—8,1 mg Ag in 100 ml ($3 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-4}$ n) mit 0,05 m Rhodanidlösung ein maximaler Fehler von 5% festgestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 124—127 (1959). Univ. Baton Rouge, La. (USA). K. Cruse

Gold, Platin, Palladium. Bis zu 1 mg Gold(III), oder Platin(IV), oder 0,4 mg Palladium(II) können nebeneinander mit *Nitron* bei Gegenwart eines Rhodanidüberschusses in den Lösungen mikroheterometrisch in 20 ml Lösung bestimmt werden, berichten M. Bobtelsky und J. Eisenstaedter[1]. Dabei bilden sich unlösliche Verbindungen mit folgenden Zusammensetzungen: AuNI, Au_2NI_3, Pd_2NI_3 und Pt_4NI_3 (NI = Nitron). Bei p_H 1—7 sind diese Verbindungen gegenüber Komplexbildnern wie Citrat, Tartrat, ÄDTA, Pyrophosphat u. a. stabil. Aus stark ammoniakalischen Lösungen fällt Gold als Au_2NI_3. In alkalischer Kaliumcyanidlösung lösen sich alle genannten Verbindungen auf. — *Ausführung. 1. Gold.* a) als AuNI: 20 ml der 1—1,5 mg Gold als $AuCl_3$ enthaltenden Probelösung werden mit 1 ml 2 m Kaliumrhodanidlösung versetzt und mit 0,002—0,0015 m wäßriger Nitronlösung bis zum Erreichen des Maximums der optischen Dichte der Lösung titriert. b) als Au_2NI_3: Man verfährt wie oben, setzt jedoch vor der Titration noch 0,5 ml konz. Ammoniak zu. — *2. Gold bei Gegenwart von Palladium.* a) als AuNI wie unter 1a nach Zusatz von 1 ml 1 n Ammoniak. b) als Au_2NI_3 wie a) aber unter Zusatz von 0,5 ml konz. Ammoniak. (Aus ÄDTA-haltiger Lösung fällt hier AuNI.) — *3. Gold bei Gegenwart von Platin* wie unter 2b). — *4. Palladium* wie unter 1a). — *5. Platin* wie unter 1a). — *6. Platin bei Gegenwart von Palladium* wie unter 2a) bei Zusatz von 2 ml m Natriumcitratlösung. — *7. Gold/Palladium-* oder *Gold/Platin-* oder *Palladium/Platin*-Trennungen sind bei Zusatz von 1 ml 2 m Kaliumrhodanidlösung, 3 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung oder 2 ml 1 m Natriumcitratlösung möglich, wenn mit 0,002 m Nitronlösung titriert wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 216—227 (1959). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). Klaus Brodersen

Den mikroskopischen Berylliumnachweis mit Acetylaceton auf Grund der Bildung charakteristischer, rechtwinkliger Plättchen beschreibt R. D. Cool[1]. — *Ausführung.* Ein Tropfen Berylliumstandardlösung wird auf dem Objektträger Ammoniakdämpfen ausgesetzt. Danach zieht man die überschüssige Flüssigkeit mit einer feinen Capillarspitze vom entstandenen $Be(OH)_2$ ab. Es wird nur soviel Acetylaceton zugesetzt wie zur Lösung des Hydroxyds nötig ist (Berylliumacetylacetonat ist in überschüssigem Reagens löslich). Die Bildung öliger Tröpfchen und der Kristallisationsbeginn vom Rande des Tropfens her läßt sich verhindern, wenn man einen feinen Glasfaden durch den Tropfen zieht. Eine 50fache Vergrößerung ist ausreichend. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,1 μg Be. Folgende Ionen zeigen keinen Einfluß: Ag, As^{III}, Au^{III}, Ba, Ca, Cd, Co^{II}, Cs, Cu^{II}, Dy, Er, Eu, Gd, Ge^{IV}, Hf, Hg^{I}, Hg^{II}, Ho, Ir^{III}, K, Li, Lu, Mg, Mo^{VI}, Na, Ni, Os^{VIII}, Pb, Pd^{II}, Pt^{IV}, Rb, Re^{VII}, Rh^{III}, Sb^{III}, Se^{IV}, Sr, Te^{IV}, Th, Ti^{III}, Ti^{IV}, Tl^{I}, W^{VI}, U^{VI}, V^{V}, Y und Zn. Dagegen wird der Berylliumnachweis gestört durch: Al, As^{V}, Bi, Ce^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}, Ga^{III}, In^{III}, La, Mn^{II}, Nd, Pr, Ru^{III}, Sm, Sc^{III}, Tm, Sn^{II}, Sn^{IV} und Zr.

[1] Chemist-Analyst **48**, 7—8 (1959). Madison Coll., Harrisonburg, Va. (USA).
E. Bankmann

Die spektralphotometrische Bestimmung von Magnesium in Gegenwart großer Zinkmengen beschreibt M. J. Maurice[1]. Zink und einige störende Metalle werden durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode entfernt. Die in der Lösung enthaltene Mineralsäuremenge wird durch Ionenaustausch abgetrennt und störendes Aluminium durch Extraktion seines 8-Hydroxychinolates mit Chloroform entfernt. Magnesium wird dann durch die mit 1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalin-1′-(2-hydroxybenzol) [I][2] auftretende Färbung, deren Absorptionsmaximum bei 505 mμ liegt, photometrisch bestimmt. — *Ausführung.* 25 ml der zu prüfenden Lösung, mit etwa 400 mg Zink als Sulfat und 40—400 μg Magnesium, werden in die Elektrolysierzelle gebracht, die 15 ml Quecksilber enthält. Nach dem Zusatz von 3 ml 4 n Schwefelsäure wird die Lösung auf etwa 50 ml verdünnt. Die Zelle wird mit Wasser gekühlt. Die Lösung wird 30 min unter Rühren mit 5 Amp. und 12—18 V elektrolysiert. Ohne Stromunterbrechung wird die Quecksilberphase entfernt und die Lösung durch eine mit Dowex 3 beschickte Austauschersäule geschickt (1 Tr./sec). Die Kolonne wird mit 100 ml Wasser nachgewaschen und das Waschwasser wird mit dem Eluat vereinigt. Die Lösung wird unter Verwendung von Neutralrot als Indicator schwach sauer gemacht und das Volumen auf 200 ml aufgefüllt. 50 ml der Lösung werden 5mal mit je 5 ml 5%iger 8-Hydroxychinolinlösung in Chloroform extrahiert. Anschließend wird die wäßrige Phase 2mal mit 2 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden verworfen und die Lösung wird auf 100 ml ergänzt. 10 ml werden mit 5 ml einer 0,01%igen Lösung von I in 95%igem Äthanol sowie 0,5 ml 0,08 m Natriumtetraboratlösung versetzt. Die Lösung wird mit 95%igem Äthanol auf 25 ml aufgefüllt und die Absorption bei 505 mμ gegen einen Blindansatz gemessen. Der Magnesiumgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die bei jeder frisch angesetzten Reagenslösung neu aufgestellt werden muß. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens. Die Standardabweichung beträgt in Gegenwart von Fremdionen 2,9%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 181—186 (1959). N. V. Onderzoekingsinstituut „Research" A. K. U. Arnhem (Holland). — [2] Mann, C. K., and J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **28**, 202 (1956); Anal. chim. Acta **16**, 155 (1957). H. Zimmer

Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium und Zink lassen sich nach J. R. Dunstone und E. Payne[1] spektralphotometrisch mit Hilfe von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) bestimmen. Grundlage ist die Messung der Extinktion

einer ÄDTA-Lösung in Gegenwart und Abwesenheit des Metallions. Die Extinktionsdifferenz ist ein Maß für die Menge des Kations, vorausgesetzt, daß das Metallion einen ÄDTA-Komplex bildet und daß dieser bei der gewählten Wellenlänge (225 mμ) wenig absorbiert. Beryllium bildet unter diesen Bedingungen kein ÄDTA-Chelat, während der Quecksilber(II)-komplex bei dieser Wellenlänge stark absorbiert. — *Ausführung.* Man gibt 1 ml der jeweiligen Metall-Lösung mit 1 bis 5 μMol zu 1 ml einer 0,005 m ÄDTA-Lösung, der 1 ml Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer (p_H 10) zugesetzt ist. Nach dem Auffüllen auf 5 ml wird bei 225 mμ gemessen (1 cm-Küvette, Unicam SP 500). Nitrat, Acetat u. a. Anionen stören durch ihre Eigenabsorption. Die Ergebnisse mit reinen Lösungen sind gut (Abweichung $\pm$ 3%). Ein wesentlicher Nachteil dieser an sich schnellen und einfachen Methode ist die fehlende Spezifität.

[1] Analyst **84**, 110—113 (1959). Univ. Queensland, Brisbane (Australien).
E. Bankmann

Calcium läßt sich nach E. Michalski und Z. Galus[1] an der Platindrahtelektrode gegen eine Quecksilbersulfatelektrode in 1 n Schwefelsäure ohne Anlegen einer Polarisationsspannung in 0,2 n Lösung als Chlorid auf $\pm$ 0,3% genau amperometrieren, wenn bei großem Gehalt an Ammoniumsalz mit Kaliumhexacyanoferratlösung titriert wird. Für die Genauigkeit ist allerdings ein genau festgelegter Alkoholzusatz erforderlich, der eine reproduzierbare und für den richtigen Äquivalenzpunkt sehr entscheidende stöchiometrische Zusammensetzung des gefällten Ammonium-Calciumcyanoferrats [$(NH_4)_2CaFe(CN)_6$] sicherstellen muß. Die gleiche Titration läßt sich auch nach der Dead stop-Methode bei Anlegen von 400 mV Spannung ausführen. Bei Magnesiumbestimmungen nach dieser Methode liegt der Fehler bei + 1%, Calcium und Magnesium sind gemeinsam (Kalkstein) auf 0,5% genau bestimmbar, wenn der Mg-Gehalt nicht zu hoch ist. — *Ausführung.* Man versetzt 2mal je 20 ml der zu untersuchenden Lösung (mit 60—100 mg Ca) mit 4 g NH_4Cl. Eine von den Lösungen wird dann mit 96 ml 96%igem Äthanol versetzt und mit 0,2 n $K_4Fe(CN)_6$-Lösung titriert (Verbrauch a ml). In die 2. Probe gibt man dann die nach der Gleichung $A = (20 + a)\,2{,}53$ berechnete Menge A ml Äthanol und titriert wie das erstemal mit 0,2 n $K_4Fe(CN)_6$-Lösung. Der jetzige Verbrauch dient zur Berechnung des Ca-Gehaltes.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 431—439 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Łódź (Polen).
K. Cruse

Zur Mikrobestimmung von Calcium bei Gegenwart von Magnesium eignet sich nach S. J. Socolar und J. I. Salach[1] die Titration mit ÄDTA-Lösung in Gegenwart von Calcein als Indicator[2]. Der durchschnittliche Fehler beträgt $\pm$ 0,03 μg Ca. Cu und Fe werden durch KCN maskiert[2]. Sr und Ba stören. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung von $\geqq$ 0,2 μg Ca in 0,5 ml Lösung versetzt man diese in einem sorgfältig gereinigten weißen 4 ml-Porzellantiegel mit 0,3 ml KCN-Lösung (0,7 n an KCN und 1 n an NaOH) und 0,5 ml verd. Indicatorlösung (1 Tr. einer 2%igen Calceinlösung wird auf 25 ml verdünnt), beleuchtet mit einer Wolframlampe, deren Licht durch ein 3faches Kodak-Wratten-Filter Nr. 78AA geschickt wird, und titriert mit 0,002 m ÄDTA-Lösung aus einer Ultramikrobürette bei Gegenwart einer Blindprobe. Die Farbe der Blindprobe ist rosa, die der Lösung grünlichgelb. Man titriert, bis der letzte Rest Gelbfärbung gerade verschwunden ist. Mg stört dabei erst, wenn es sichtbare Niederschläge bildet, die Ca einschließen können.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 473—474 (1959). Univ. Chicago, Ill. (USA). — [2] Diehl, H., u. J. L. Ellingboe: Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957).
Hildegard Pluskal

Zur komplexometrisch-fluorimetrischen Ultramikrobestimmung von Calcium verwenden D. F. H. Wallach, D. M. Surgenor, J. Soderberg und E. Delano[1] das *3.6-Dihydroxy-2,4-bis[N,N'-di-(carboxymethyl)-aminomethyl]-fluoran* (I) in konsequenter Weiterführung der Arbeiten von H. Diehl und J. L. Ellingboe[2] sowie B. M. Tucker[3] über den Fluorescenzindicator Calcein. *Calcein* ist keine einheitliche Substanz, sondern läßt sich chromatographisch und elektrophoretisch in 5 Bestandteile auftrennen. Die Darstellung und Reinigung von I wird beschrieben (durch Kondensation von Formaldehyd mit Aminodiessigsäure und Fluorescein wie beim Calcein) und ihre Struktur aus Säure-Base-Titrationen sowie Aufnahmen der Absorptionsspektren (UV bis IR) bewiesen. Die p_H-abhängigen Verschiebungen der Absorptionsbanden (im Vergleich mit Fluorescein) und die Fluorescenzeigenschaften werden eingehend diskutiert. Magnesium im 20fachen und Phosphor im 100fachen molaren Überschuß stören nicht, auch Natrium, Kalium und Zink sind ohne Einfluß. Barium und Strontium werden mittitriert. Eisen, Kupfer und Kobalt unterdrücken die Fluorescenz, können aber mit Cyanid und Triäthanolamin maskiert werden. Bei Calciummengen unter 1 μg werden die Abweichungen vom Sollwert beträchtlich. Hier setzt man vorteilhaft die wesentlich empfindlichere fluorimetrische Methode ein. Von 0—0,2 μg Ca/10 ml besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Fluorescenzintensität und Calciumkonzentration. Calciummengen von 10^{-9} g sind vermutlich noch bestimmbar. Gemessen wird mit dem Coleman Universalspektralphotometer Modell 14. — *Ausführung.* Die komplexometrische Bestimmung von 1—4 μg Calcium erfolgt direkt in einer 1 cm-Küvette unter Durchleiten eines sehr feinen Stickstoffstroms und seitlicher Beleuchtung mit weißem Licht. Zu 1 ml 0,4 n Kalilauge in der Küvette gibt man 5 μl Reagenslösung (6 mg des gelben Farbstoffs werden in möglichst wenig Kalilauge gelöst und auf 100 ml verdünnt) und die Probelösung. Dann wird das Volumen mit Wasser auf 2 ml gebracht. Man titriert mit 0,0075 m ÄDTA-Lösung aus einer Agla-Mikrometerbürette, gegen Ende in kleinen Anteilen, bis zum völligen Verschwinden der Fluorescenz. *Serumtitrationen* werden genauso ausgeführt, nur setzt man noch 0,1 μl Decanol als Entschäumer zu. Die mitgeteilten Ergebnisse an Standardcalciumlösungen sind gut.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 456—460 (1959). Harvard Med. School und Peter Bent Brigham Hospital and Protein Foundation, Boston, Mass. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957). — [3] Analyst **82**, 284 (1957); vgl. diese Z. **160**, 285 (1958). E. Bankmann

Cadmium. Zur Vermeidung der Fehler, die bei der Fällung von Cadmiumsulfid aus salz- oder schwefelsaurer Lösung infolge Bildung von Komplexen mit dem vorhandenen Anion entstehen, schlägt A. Rokosz[1] die Fällung aus perchlorsaurer Lösung vor. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß der so erhaltene Niederschlag sehr rein ist. Die durch Wägung gewonnenen Resultate stimmen mit den Ergebnissen des Hydroxychinolinverfahrens überein, während sich bei der Fällung aus schwefelsaurer Lösung systematische Analysenfehler ergeben. — *Ausführung.* 50 ml der zu untersuchenden Probe ($CdCO_3$ in reiner, von Cl^--Ionen freier $HClO_4$ aufgelöst; Konzentration 0,2 g Cd/100 ml) werden mit etwa 0,1 Mol Perchlorsäure versetzt und mit Wasser auf 100 ml ergänzt. Man erhitzt zum Sieden, leitet einige Stunden Schwefelwasserstoff durch die Lösung, saugt dann den Niederschlag in einem Filtertiegel ab, wäscht nacheinander mit Wasser, Äthanol, Schwefelkohlenstoff und Äthyläther und trocknet bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 345—350 (1957) [Polnisch]. (Mit. engl. Zus.fass.) Univ. Krakau (Polen). M. Hřivnáč

Die Reaktion des Quecksilber(II)-ions mit Diphenylcarbazon (H_2DcO) wurde colorimetrisch von W. Kemula und A. Janowski[1] untersucht. Sie benutzten hierbei die Jobsche Methode zur Feststellung der Abhängigkeit der optischen Dichte vom Verhältnis beider Reaktionskomponenten und fanden, daß im p_H-Bereich von 3—7 das Verhältnis der Hg(II)-Atome zu den H_2DcO-Molekülen 1:1 beträgt. Aus Messungen der Extinktion als Funktion des p_H-Wertes ergibt sich, daß der farbige Komplex wahrscheinlich ein Kation von der Formel $HgHDcO^+$ ist.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 587—591 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Warschau (Polen). H. Freytag

Aluminium bestimmen H. C. Eshelman, J. A. Dean, O. Menis und T. C. Rains[1] flammenphotometrisch, indem sie es aus einer acetatgepufferten Lösung bei p_H 5,5—6 mit einer 0,1 m Lösung von 2-Thiophenyltrifluoraceton (TTA) in 4-Methyl-2-pentanon extrahieren. Die Extraktion ist auch mit reinem 4-Methyl-2-pentanon (Methylisobutylketon) möglich, wenn man der aluminiumhaltigen Acetatpufferlösung bei p_H 2,5—4,5 Kupferron zugesetzt hat. Die organische Phase wird direkt in die Flamme versprüht und entweder die Emission der Aluminiumgrundlinie (396,2 mμ) oder des Oxydbandenkopfes (484 mμ) gemessen. Während die Aluminiumbestimmung flammenphotometrisch aus wäßriger Lösung unmöglich ist, liefert 4-Methyl-2-pentanon eine etwa 100fach verstärkte Al-Emission. Für die Acetylen-Sauerstoffflamme und den Beckman-Brenner werden einige Untersuchungen über Brenngas- und Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit mitgeteilt; für die Benutzung der Oxydbande 484 mμ soll das Sauerstoff-Acetylen-Verhältnis zwischen 2,7 und 3,2 gehalten werden. Kupferron ist das bevorzugte Reagens, da die Extraktion schnell verläuft und über einen breiten p_H-Bereich möglich ist; aus nicht bekannten Gründen betrug die Emission der mit Kupferron gewonnenen Lösungen nur 85% der mit TTA hergestellten. TTA wird wegen seines hohen Preises möglichst gemieden. Bei der Benutzung der Atomlinien stören größere Mengen Calcium und Eisen. Entfernung des Eisens wird durch Elektrolyse mit einer Quecksilberkathode empfohlen, Calcium bildet ein lockeres Chelat mit TTA und kann so entfernt werden. Bei Benutzung des Oxydbandenkopfes stören die mitextrahierten Elemente Kupfer, Cer (wird in dreiwertiger Form extrahiert) und Yttrium. Von Anionen stören Flußsäure und Phosphorsäure dadurch, daß sie eine Extraktion des Aluminiums unmöglich machen. Es werden Kurzverfahren zur *Bestimmung des Aluminiums in Magnesium- und Zinklegierungen, Stählen, Bronzen und Mineralien* vorgeschlagen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 183—187 (1959). Univ. Knoxville a. Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA). S. Eckhard

Die spektrophotometrische Bestimmung von Aluminium mit 2-Chinizarinsulfonsäure (Na-Salz), die von E. G. Owens II und J. H. Yoe[1] beschrieben wird, beruht auf der Bildung eines intensiv violett gefärbten Komplexes des Reagenses mit verd. methanolischer Al-Lösung im Verhältnis 1:1, dessen Absorptionsmaximum bei 560 mμ liegt und dessen Färbung bis zu 1,7 ppm Al dem Beerschen Gesetz gehorcht. Für die Bestimmung von 0,01—1,0% Al in Bronze und Stahl werden störende Ionen vorher mit der Hg-Kathode entfernt. Störend bleiben Be^{2+}, Sc^{3+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, F^-, PO_4^{3-} und Seltene Erden. Die spektrophotometrische Empfindlichkeit beträgt $1:5 \cdot 10^7$, die Empfindlichkeit der Tüpfelplatte 0,25 μg Al bei höchstens 1:200000 Verdünnung, und die Empfindlichkeit bei Verwendung von Tüpfelpapier 0,50 μg Al bei höchstens 1:100000 Verdünnung. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Al in Stahl und Bronze.* Nach Entfernung der störenden Ionen durch Elektrolyse mit der Hg-Kathode[2] dampft man einen 30—70 μg Al enthaltenden Anteil (5—15 ml) einer wäßrigen, 2—15 ml konz. Schwefelsäure/100 ml enthaltenden Lösung bis zum Erscheinen weißer Nebel bei niedriger Temperatur und weiter

bei höherer Temperatur bis zur Trockne ein (der Rückstand muß weiß erscheinen). Man kühlt, versetzt mit 10 Tr. konz. Salzsäure und 5 Tr. konz. Salpetersäure, schwenkt um, wäscht die Wände mit etwa 5 ml Wasser, dampft bis auf 1 Tr. ein, kühlt, nimmt mit 5 ml absol. Methanol auf, überführt in einen 50 ml-Meßkolben, versetzt mit 10 ml Reagenslösung (0,16 g 2-chinizarinsulfonsaures Na/500 ml Methanol mit 0,1% Wassergehalt), füllt auf volles Volumen auf und kontrolliert den p_H-Wert (0,3—0,5). Notfalls muß dieser mit wenig konz. Salzsäure nachgestellt werden. Nach 1 Std Stehen mißt man die Absorption der Lösung bei 560 mμ gegen eine Blindprobe und wertet mit Hilfe einer Eichkurve aus.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 384—387 (1959). Univ. Charlottesville, Va. (USA). — [2] Scherrer, J. A., u. W. D. Mogerman: J. Res. nat. Bur. Standards **21**, 103 (1938); vgl. diese Z. **128**, 335 (1948). Hildegard Pluskal

Seltene Erden. *Thermische Zersetzung der Oxalate einiger Seltener Erden,* W. W. Wendlandt[1] hat seine einschlägigen Untersuchungen[2] auf die *Oxalate von Dysprosium, Terbium, Ytterbium, Thulium und Lutetium* ausgedehnt. Dy und Tb fallen als 10-Hydrate aus, deren Wasserabgabe bei etwa 45° C beginnt. Bei 140° C ist ungefähr die Zusammensetzung $Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ bzw. $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ erreicht, bei 220 bzw. 265° C enthalten die Stoffe noch 2 bzw. $1H_2O$, bei etwa 435° C wird Tb-Oxalat wasserfrei, bei 745° C bzw. 725° C entsprechen die Rückstände den Formeln Dy_2O_3 bzw. Tb_4O_7. Die verschiedenen Zwischenverbindungen sind nicht durch horizontale Abschnitte auf den Thermolysekurven gekennzeichnet. Die Oxalate können der 2. Gruppe in der früher[2] gegebenen Einteilung zugeordnet werden. Die Oxalate von Tm, Yb fallen als 5-Hydrate aus, Lu bildet ein 6-Hydrat. Die erste Gewichtsabnahme erfolgt bei 55—60° C, als gut definierte Zwischenverbindungen entstehen die Dihydrate, die in den Temperaturbereichen 195 bis 335° C (Tm), 175—325° C (Yb) bzw. 190—315° C (Lu) überraschend beständig sind. Der weitere Zerfall erfolgt allmählich, bis bei 715—730° C die Zusammensetzung der Sesquioxyde erreicht ist.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 408—410 (1959). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA). — [2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **30**, 58 (1958); vgl. diese Z. **165**, 139 (1959). A. Kurtenacker

In ihrer 10. Mitteilung über die *quantitative spektrographische Analyse Seltener Erden* berichten R. H. Kniseley, V. A. Fassel, R. W. Tabeling, B. G. Hurd und B.-B. Quinney[1] über die Bestimmung von Verunreinigungen, die üblicherweise in gereinigtem Tm, Yb, Lu und Sc vorkommen. In Ermangelung bekannter Anregungspotentiale ermittelten die Verff. geeignete Analysenlinienpaare durch Variation der Anregungsbedingungen im Lichtbogen zwischen 10 und 19 Amp. Unter den Linienpaaren werden nur solche mit einer Variationsbreite von weniger als $\pm$ 5% für die Analyse herangezogen. In einer Reihe von Kurven wird der zeitliche Gang der Intensitätsverhältnisse mehrerer Linienpaare über 120 sec gezeigt, woraus sich die erheblichen Unterschiede in der Verdampfbarkeit der verschiedenen Elemente entnehmen lassen. Trotz der sehr starken aus diesen Kurven ersichtlichen zeitlichen Variationen der Intensitätsverhältnisse finden die Verff. ausreichende Reproduzierbarkeit der integrierten Intensitätsverhältnisse und geben in tabellarischer Darstellung eine Reihe von Linienpaaren für die Bestimmung von Y, Ho, Er, Yb und Lu in Tm_2O_3; Sm, Y, Tm, Er, Sc und Lu in Yb_2O_3; Tm, Yb, Sc und Y in Lu_2O_3 und Y, Tm, Yb, Lu und Th in Sc_2O_3 an. Die Konzentrationsbereiche liegen im allgemeinen zwischen 0,02 und 1,0% und die Nachweisgrenze zwischen 0,05 und 0,0002%.

[1] Spectrochim. Acta (London) **13**, 300—303 (1959). State College, Ames, Iowa (USA). J. van Calker

Lanthan kann nach O. Menis, T. C. Rains und J. A. Dean[1] in Mikrogrammmengen flammenphotometrisch bestimmt werden. In einer früheren Arbeit[2] war versucht worden, die in Wasser unzureichende Lanthanintensität durch Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel zu steigern. Trotzdem blieb das Verfahren zu unempfindlich. Die Emission kann ebenso wie beim Aluminium[3] bis auf das 100fache gesteigert werden, wenn man als Lösungsmittel 4-Methyl-2-pentanon versprüht. Verff. extrahieren das Lanthan mit einer 0,1 m-Lösung von TTA (2-Thiophenyltrifluoraceton) in 4-Methyl-2-pentanon aus acetatgepufferter Lösung bei p_H 5. Von den Elementen Al, Ba, Ca, Ce, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Nd, K, Pr, Rb, Na Th, Ti, U und Zr stören nur Titan und Aluminium, wenn sie in größerer Menge als Lanthan vorliegen. Th, U, Cu und Fe als Hauptbestandteile des Untersuchungsguts lassen sich mit TTA vor dem Lanthan bei p_H 1,5 extrahieren; Lanthan wird unter diesen Bedingungen nicht extrahiert. Flußsäure und Phosphorsäure verhindern die Extraktion von Lanthan ebenso wie beim Aluminium. Bei der Analyse von Monazitsand auf Lanthan wird empfohlen, Phosphat als Phosphormolybdansäure mit n-Butylalkohol zu extrahieren. Von den Lanthanoxydbanden 437, 442, 560, 743 und 791 mμ sind die beiden letzten wegen des geringen Flammenuntergrundes in diesem Bereich für die Messung am besten geeignet. Die an Monazitsanden und Gemischen von Seltenen Erden durchgeführten Analysen ergeben eine relative Standardabweichung von knapp 3%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 187—191 (1959). Nat. Lab. Oak Ridge a. Univ. Knoxville, Tenn. (USA). — [2] Menis, O., T. C. Rains u. J. A. Dean: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 179 (1958); vgl. diese Z. **169**, 292 (1959). — [3] Eshelman, H. C., J. A. Dean, O. Menis u. T. C. Rains: Analyt. Chemistry **31**, 183 (1959); vgl. diese Z. **172**, 123 (1960). S. Eckhard

Über das polarographische Verhalten und die polarographische Bestimmung von Cer berichtet J. Doležal[1] ausführlich. Der Bericht stimmt inhaltlich weitgehend überein mit früheren Veröffentlichungen von J. Doležal und J. Novák[2].

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 407—419 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Prag (Tschechoslowakei). — [2] Chem. Listy **52**, 582, 2060 (1958); vgl. diese Z. **169**, 132 (1959). H. Freytag

Thorium kann nach S. K. Datta[1] mit *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure* bei 230 mμ spektralphotometrisch bestimmt werden. Zur *Ausführung* der Bestimmung stellt man etwa 20 ml Lösung, die 2—20 mg Thorium enthalten sollen, mit 0,01 n Natronlauge auf p_H 2,4 ein, erhitzt auf 80° C und fällt das Thorium mit einem Überschuß des Reagenses (1%ige wäßrige Lösung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure). Nach 5 min wird der Niederschlag durch eine Glasfritte abfiltriert, zuerst mit einer 0,1%igen Lösung des Reagenses, dann mit heißem 75%igen Alkohol und danach mit Äther gewaschen. Auf der Fritte wird der Niederschlag mit 50 ml 0,08 m Ammoniumcarbonat gelöst und mit warmem Wasser nachgespült. Man füllt die erhaltene Lösung auf 1 l auf und mißt die Extinktion bei 230 mμ gegen eine Ammoniumcarbonatlösung gleicher Konzentration. Das Beersche Gesetz ist im angegebenen Konzentrationsbereich erfüllt. [$\varepsilon_{230} = 12124$ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).] Die Genauigkeit ist bei Proben, die mehr als 2 mg Thorium enthalten, befriedigend. Die üblichen Kationen, außer Eisen, Cer(IV) und Zirkonium, stören nicht.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 195—197 (1959). Government Coll., Darjeeling (Indien). H. Specker

Über die komplexometrische Bestimmung von Thorium, Lanthan und Cer(III) mit *Carminsäure* als Indicator berichtet J. Dobrowolski[1]. Carminsäure bildet bei p_H 3,7 mit Lanthan und Cer(III), bzw. bei p_H 2 mit Thorium violett gefärbte

Komplexe. Beim Zusatz von ÄDTA schlägt im Äquivalenzpunkt die Färbung nach Gelb um. Die Bestimmung ist mit ÄDTA-Lösungen von 0,01—0,1 m möglich. Die Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei 0,5 mg Kation. Die Fehler bei Mikrobestimmungen sind kleiner als 10% und fallen mit steigender Kationenkonzentration. Das Verfahren gestattet die Bestimmung der Summe Cer + Lanthan und des Thoriums im Gemisch dieser 3 Kationen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 609—614 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Med. Coll., Szczecin (Polen). H. Zimmer

In Untersuchungen über die Papierelektrophorese von Protactinium(V) und einer Reihe von Begleitelementen stellt J. Vernois[1] fest, daß sich im Gemisch 0,6 n Salzsäure/2 n Flußsäure bei Elektrolyse mit 150 V im Streifen zwischen 1 cm dicken Plexiglasplatten (Streifenenden in Elektrolytlösung in Polyäthylenbecher eintauchend) nach 2 Std folgende Wanderweiten ergeben: Fe^{III} +0,5; U^{VI} −0,7; Pb^{IV} 0; Bi^{III} −4,5; Nb^{V} −4,5; Ta^{V} −4,5; Zr^{IV} −6,7; Ti^{IV} −6,7; Pa^{V} −4,4; Po^{III} −4,4 cm. *Pa-Zr* und *Zr-Nb* lassen sich noch besser im Gemisch 0,6 n Salzsäure/1 n Flußsäure bei 4 Std Elektrolyse trennen. Thorium wird gefällt, verbleibt also am Auftragungsort und läßt sich daher z. B. auch von Pa trennen, ebenso vor allem auch Eisen, das als einziges der untersuchten Elemente kathodisch wandert.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 155—161 (1959). Institut du Radium, Paris (Frankreich). K. Cruse

Uran. *Ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Uran mit Arsenazo* [3-(2-Arsonophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure] haben J. S. Fritz und M. Johnson-Richard[1] ausgearbeitet. Unter den unten angegebenen optimalen Arbeitsbedingungen kann die Bestimmung ohne Extraktion in Gegenwart von je 0,025 mMol Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe^{III}, Hg^{II}, La, Mg, Mn^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}, Sb^{III}, Sc, Sr, Y, Zn, Zr, VO^{2+}, 0,2 m NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-, $C_2H_3O_2^-$; 0,01 m F^-, SO_4^{2-}, Oxalat durchgeführt werden. Phosphate stören. Die Standard-Abweichung wird mit ± 1,40% angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* Die saure Probelösung (mit 5—500 µg U) wird mit Natronlauge oder Ammoniak auf einen p_H-Wert zwischen 2 und 3 gebracht. Dann fügt man genügend 0,01 m ÄDTA-Lösung (Dinatrium- oder Diammoniumsalz) zu, um die anwesenden Störelemente zu maskieren, doch soll der Überschuß nicht größer als 0,5 ml sein. Nun versetzt man mit 2 ml 0,0001 m wäßriger Lösung von gereinigtem Arsenazo sowie 5 ml Triäthanolamin-pufferlösung (gleiche Volumina 0,1 m Triäthanolaminlösung und 0,5 n Salpetersäure) und verdünnt auf etwa 40 ml. Man stellt den p_H-Wert mit verd. Salpetersäure oder Ammoniak auf 7,5 ein und füllt in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. Die Messung erfolgt gegen einen Chemikalienblindansatz bei 595 mµ in 10 mm Schichtdicke. Die Einmeßkurve (die eine Gerade ist) wird mit Uran-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Wenn Aluminium anwesend ist, erhitzt man nach Zugabe von ÄDTA zum Sieden. Bei Gegenwart von Mo^{VI}, W^{VI} oder Ti^{VI} fügt man zur sauren Lösung 1 ml 0,1 m Weinsäurelösung und arbeitet dann wie beschrieben weiter. Bei Anwesenheit von Thorium oder größeren Mengen anderer Fremdmetalle (aber nicht mehr als 0,98 mMol) versetzt man die Probelösung mit 2 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung und 1 ml Pyridin, verdünnt auf etwa 20 ml, stellt den p_H-Wert auf 7—8 ein und läßt 15—30 min stehen. Danach extrahiert man mit 3 ml 2%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 25 ml Chloroform. Die organische Phase wird abgezogen und die Extraktion mit 1 ml Carbaminatlösung und 15 ml $CHCl_3$ wiederholt. Jetzt extrahiert man aus den vereinigten Chloroformphasen mit 50 ml 0,02%iger Natriumcarbonatlösung das

Uran in die wäßrige Phase zurück und wiederholt diesen Vorgang mit 25 ml Natriumcarbonatlösung. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden zur Zersetzung des Carbonats mit 1 ml konz. Perchlorsäure angesäuert, dann setzt man 5 ml Triäthanolamin-Puffer zu und verfährt weiter wie beschrieben mit dem Unterschied, daß nicht auf 50 ml, sondern auf 200 ml aufgefüllt wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 164—171 (1959). Inst. Atom. Res. a. Iowa State College, Ames (USA). H. Pohl

Zur spektralphotometrischen Uranbestimmung verwenden P. C. Jain und G. S. Rao[1] *Resorcin* nach folgender *Arbeitsvorschrift:* Man überführt die zu untersuchende Probe in Uranylacetat, versetzt diese Probelösung bei p_H 4,72 mit einem Resorcinüberschuß und photometriert bei 400 mμ. Das Beersche Gesetz gilt im Konzentrationsbereich von $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}125 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, die Färbung ist 48 Std stabil. Die orangerot gefärbte Verbindung enthält sehr wahrscheinlich auf 1 Uranylion 2 Moleküle Resorcin.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 171—174 (1959). Univ. Saugar (Indien). Klaus Brodersen

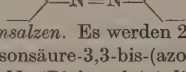
P. R. Subbaraman, N. R. Joshi und J. Gupta[1] haben die früher beschriebene *polarographische Uranbestimmung* über den Tripolyphosphatkomplex[2] durch neue Angaben ergänzt: Bei Gehalten von $0{,}2—5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m Uranylion ist der Diffusionsstrom danach in 1 m Kaliumnitratlösung mit 0,1 m $Na_5P_3O_{10}$ und 0,005% Campher der Uranylkonzentration linear proportional. Blei und Wismut ($E_{1/2}$ bei —0,65 bzw. —0,63 V) werden so viel leichter reduziert, daß sie bei nicht zu hohen Gehalten ohne Einfluß sind. Uran kann vorteilhaft nach G. W. C. Milner und J. W. Edwards[3] mit Ammoniumphosphat in Gegenwart von ÄDTA gefällt und dabei von den Komplexbildnern Cd, Cu, Bi, Pb, V und Fe getrennt werden. Da nur Sn, Mo, W, Ti und Be mitgefällt werden, die mit Ausnahme von Be in alkalischer Lösung nicht stören, ist diese Vortrennung für polarographische Zwecke besonders geeignet, vor allem wenn Tantalniobate oder Monazit analysiert werden sollen. — *Vorschrift zur Analyse von Tantalniobat.* 2 g werden mit Salpetersäure und Flußsäure gelöst mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und mit 2 ml Salpetersäure versetzt. Es wird auf 300 ml verdünnt und gekocht, so daß Ta und Nb sowie die Hauptmenge Ti ausfallen. Man filtriert, wäscht mit Salpetersäure (1:5) nach, dampft das Filtrat auf 200 ml ein und nimmt die Trennung vor: Mit Ammoniak wird leicht alkalisiert, es werden 3 g ÄDTA (Dinatriumsalz) zugesetzt, dann wird 5 min gekocht. Die Lösung wird mit Ammoniumacetat-Essigsäure-Gemisch gepuffert und nach Zugabe von 10 mg Be als Chlorid und 2 g Diammoniumphosphat 10 min gekocht. Nach 30 min Digerieren auf dem Wasserbad wird filtriert, mit einer 2%igen Ammoniumnitratlösung mit 1% ÄDTA gewaschen und dann der Niederschlag in Salpetersäure (1:4) gelöst. Man bringt mit Ammoniak auf den p_H-Wert 3—5, setzt 2 g $Na_5P_3O_{10}$ und 1 ml 0,25%ige Campherlösung zu und füllt auf 50 ml auf. Anschließend wird polarographiert und die Stufe bei $E_{1/2} = -1{,}05$ V vermessen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 190—194 (1959). Nat. Chem. Lab., Poona (Indien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 89 (1959); vgl. diese Z. **171**, 207 (1959). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 109 (1957); vgl. diese Z. **158**, 54 (1957). K. Cruse

Zur Bestimmung des Urangehaltes in bis zu 22% verbrauchten Aluminium-Uranbrennstoff-Elementen verwenden G. L. Booman und W. B. Holbrook[1] die Anreicherung des Urans durch Extraktion als Tetrapropylammoniumuranylnitrat mit Methylisobutylketon und anschließend die coulometrische Analyse durch

Reduktion des Uran(VI) an Quecksilber. — *Vorschrift.* 0,750 ml der Probelösung werden mit 6,0 ml 2,8 m Aluminiumnitratlösung [hergestellt aus $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ mit konz. Ammoniak und Wasser durch Umrühren und anschließendes Erhitzen], die 1,0 m ist an Ammoniak und 0,005 m an Tetrapropylammoniumhydroxyd und mit 3,00 ml Methylisobutylketon verschlossen (je nach Radioaktivität unter entsprechendem Schutz) 2 min geschüttelt. 2,00 ml der organischen Phase werden in der Coulometrierzelle (50 ml) aus Borsilicatglas mit heißer Luft zur Trockne eingedampft. Man setzt dann 0,55 g Natriumhydrogensulfat und 0,20 ml 72%ige Überchlorsäure zu und erhitzt im Ofen schnell auf 600° C und hält diese Temperatur für 20—30 min. Ruthenium und Technetium werden hierbei verflüchtigt. Die Schmelze wird in 2 ml Wasser aufgenommen, dann werden 0,50 ml 0,25 m Aluminiumsulfatlösung in 0,25 m Schwefelsäure, 4,0 ml 1,2 m Kaliumcitratlösung vom p_H-Wert 4,6 und etwas frisch destilliertes Quecksilber zugesetzt. Genau 4 min nach der Citratzugabe beginnend wird 15 min von Sauerstoff befreit, direkt anschließend 20 min bei —0,25 V vorreduziert, um leichter reduzierbare Substanzen zu entfernen, dann 14 min bei —0,65 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) Uran(VI) reduziert. Durch Integration wird die Uranmenge ermittelt. Die Quecksilbermenge muß optimal bemessen, die Zelle stets mit Salpetersäure gereinigt sein. Die durch Spaltprodukte bedingten Fehlermöglichkeiten und Fehlerbreiten und die einzelnen Stufen des Analysenganges sind ebenso wie der Zellenbau eingehend erörtert. An 8 Doppelbestimmungen von 750 μg Uran wird ein Fehler von 0,028% festgestellt, wenn Extraktion und Schmelze unterbleiben können. Bei 6 Standardlösungen betrug der Fehler nach Extraktion 0,147%. Von 20%ig verbrauchtem Material ausgehend war der Fehler bei Konzentrationen von 1,66 mg U/ml 0,143%. Eine Analyse ist in 2,5 Std ausführbar.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 10—16 (1959). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Id. (USA). K. Cruse

V. I. Kuznecov[1] untersucht eine Reihe von *2-Arseno-2-hydroxy-azoverbindungen*, die also die Atomgruppierung  enthalten, auf ihre *Farbreaktionen mit Uran- und Thoriumsalzen.* Es werden 2 neue Reagentien dargestellt, *Arsenazo II* [Biphenyl-4,4-diarsonsäure-3,3-bis-(azo-7)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure] und *Thoron II* (Biphenyl-4,4-diarsonsäure-3,3-bis-azo-1,2-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure). Die Komplexe mit Thorium und Uran sind stabiler als die entsprechenden, bereits bekannten Arsenazo- und Thoronkomplexe. Die Färbungen unterscheiden sich nur wenig von denen der bekannten Komplexe und erscheinen in stärker saurer Lösung und in Gegenwart größerer Mengen Sulfat, Phosphat und anderer Komplexbildner. Bemerkenswert ist ein weiteres neues Reagens, das *Aminothron* (4-Aminobenzol-2-arsonsäure-1-azo-1,2-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure). Die Lösungen von Aminothoron sind von gelbbrauner Farbe und geben in saurer Lösung mit Thorium eine blauviolette, mit Uran(VI) eine braun-violette und mit Lanthan bei p_H 6 eine braunrote Färbung.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 7—16 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. SSSR. K. Hertzog

Zur potentiometrischen Bestimmung von Uran neben Vanadium, Chrom und Eisen empfehlen J. Minczewski und S. Kołyga[1] die Verwendung von *$CrSO_4$-Lösung*[2] als Titrationsagens. Der Urangehalt wird dabei indirekt als Differenz des Gesamtbestimmungsergebnisses errechnet, da in der Titrationskurve die Knicke der Reduktionsreaktionen U^{VI}—U^{IV} und V^{IV}—V^{III} zusammenfallen. Die anderen

genannten Metalle können direkt aus dem Verlauf der Titrationskurve ermittelt werden. Die Potentiale der einzelnen Reduktionsreaktionen sind: Cr^{VI}/Cr^{III} + 1,3 V; V^{V}/V^{IV} + 0,92 V; Fe^{III}/Fe^{II} + 0,782 V; U^{VI}/U^{IV} + 0,358 V und V^{IV}/V^{III} + 0,30 V. Die $CrSO_4$-Maßlösung wird über Zinkamalgam unter einem aus $CO_2 + H_2$ bestehenden Gasgemisch aufbewahrt, das durch eine automatisch geregelte Elektrolyse von gesätt. Oxalsäurelösung kontinuierlich hergestellt wird. Die Maßlösung ist unter diesen Bedingungen etwa 1 Woche lang beständig, der Titer muß jedoch jeden Tag erneut festgestellt werden. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe (Lösung uranhaltiger Erze) wird zuerst oxydiert, um die darin vorhandenen Metallionen in ihre höchsten Wertigkeitsstufen überzuführen, dann mit soviel konz. Schwefelsäure versetzt, daß die Säuremenge etwa 5% der Gesamtflüssigkeit ausmacht, und unmittelbar nach einem 10 min dauernden Durchmischen mit einem sauerstofffreien CO_2-Strom mit 0,1 n $CrSO_4$-Maßlösung (hergestellt aus $K_2Cr_2O_7$ mit H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung und darauffolgende Reduktion mit granuliertem Zinkamalgam) im CO_2-Strom in einem geschlossenen Titriergefäß titriert. Als Meßelektrode dient eine Platinelektrode, als Vergleichselektrode die gesätt. Kalomelelektrode; das Bürettenende muß in die zu titrierende Lösung eintauchen[3]. Die Standardabweichungen der Titrationsresultate von den Mittelwerten betragen ± 0,2 ml für Fe bzw. V und ± 0,1 ml für Cr bzw. ± 0,3 ml für U. Die Anwesenheit von Al, Mg und Ca in den Proben stört die Bestimmungen nicht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 467—473 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Hatt, L., u. F. Sommer: Helv. chim. Acta **25**, 684 (1942); **27**, 1518 (1944). — [3] Über die Endpunktsermittlung siehe J. Minczewski, Chem. analit. (Warszawa) **3**, 453 (1958); vgl. diese Z. **172**, 44 (1960). M. Hřivnáč

Thallium. A. I. Busev und V. G. Tipcova[1] untersuchen im Anschluß an frühere Arbeiten[2] einige Komplexsalze der Tetrabromothalliumsäure mit N-Heterocyclen auf ihre analytische Verwendbarkeit. Folgende Salze wurden hergestellt: $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HTlBr_4$ (Pyramidon), $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot HTlBr_4$ (Antipyrin), $C_{23}H_{27}O_2N \cdot HTlBr_4$ (Diantipyrylmethan), $(C_{11}H_{11}ON_2)_2CH \cdot C_4H_5 \cdot HTlBr_4$ (Diantipyrylphenylmethan). Von diesen Verbindungen erwies sich nur *Diantipyrylmethankomplex* als geeignet für die gravimetrische und amperometrische Bestimmung des *Thalliums in Gegenwart von Cu, Zn, Cd, Bi, Fe und Sb.* — *Arbeitsweise.* Zur Reinigung des Reagenses löst man etwa 2 g Diantipyrylmethan in 200 ml Wasser unter Zugabe von 3—4 ml konz. Salzsäure, neutralisiert mit 1:1 verd. Ammoniak, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn chlorfrei. Das entstandene Kristallhydrat schmilzt bei 143° C. Zur gravimetrischen Bestimmung wird eine 1%ige Reagenslösung in 0,5 n Schwefelsäure verwendet, die 1 Gew.-% HBr enthält. 1 ml dieser Lösung fällt etwa 5 mg Thallium. Zur amperometrischen Titration dient eine 0,1%ige Reagenslösung, deren Titer jodometrisch bestimmt wird. Dazu versetzt man 5 ml der Lösung mit 10 ml 0,005 n Jodlösung und 0,1 g Natriumacetat. Nach 3—5 min wird der Jodüberschuß bei 0 V mit 0,005 n Natriumthiosulfatlösung amperometrisch zurücktitriert. — *Zur gravimetrischen Bestimmung* versetzt man die saure Thallium(III)-sulfat- oder -nitratlösung mit der Reagenslösung und Bromwasserstoffsäure (1—2 ml auf je 5 mg Tl), saugt durch eine G 3-Fritte ab, wäscht mit 1:100 verd. Bromwasserstoffsäure nach und trocknet bei 100—120° C bis zur Gewichtskonstanz. Der stöchiometrische Faktor für Tl beträgt 0,2238, der Fehler liegt bei höchstens 1%. Zink und Kupfer stören nicht, bei nur geringem Bromionenüberschuß stört auch Cadmium nicht. Wenn die Thalliumlösung Wismut enthält, gibt man einige Milliliter 5%iger ÄDTA-Lösung (1 ml auf 20 mg) zu, versetzt mit Ammoniak, bis die Lösung danach riecht (eine eventuell entstehende Trübung wird mit ÄDTA

beseitigt) fügt die nötige Menge Reagenslösung hinzu und säuert dann vorsichtig mit 2 n Schwefelsäure bis zum Umschlag von Tropäolin OO (p_H 2) an. Den Niederschlag wäscht man 2mal mit 0,5%iger ÄDTA-Lösung und danach 2—3mal mit Bromwasserstoffsäure 1:100. Um vorhandenes Sb^V in Lösung zu halten, setzt man bei der Bestimmung Weinsäure zu. Bei Gegenwart von Eisen wird folgender Analysengang vorgeschlagen: Man versetzt die Probelösung mit 5%iger ÄDTA-Lösung (5 ml für je 30 mg Fe), danach mit Ammoniak bis zur Dunkelrotfärbung und tropft dann 1 n Schwefelsäure bis zum Umschlag nach Orange zu. Nun gibt man etwa 5 ml Reagenslösung zu, tropft danach 10 n Schwefelsäure zu, bis kein Niederschlag mehr fällt. Bei einem Verhältnis Tl:Fe > 1:10 muß umgefällt werden. Dazu wäscht man den Niederschlag mit 1:100 verd. Bromwasserstoffsäure, die 0,5% ÄDTA enthält, bringt ihn mit 50—75 ml ammoniakalischer ÄDTA-Lösung (p_H 8 bis 9) wieder in Lösung und fällt wie oben. Der flockig-weiße Niederschlag wird gewaschen und getrocknet wie oben. Die *amperometrische Bestimmung* erfolgt mit Hilfe einer rotierenden Platinmikroelektrode bei einem Potential von 0,0 V gegen die ges. Kalomelelektrode. Bei Gegenwart von Cd darf die Br-Ionenkonzentration nicht höher als 0,1 m sein.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 28—36 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau. — [2] Busev, A. I., u. V. G. Tipcova: Ž. anal. Chim. **13**, 180 (1958); vgl. diese Z. **165**, 456 (1959). K. Hertzog

Die amperometrische Bestimmung von Thallium führten E. Michalski und W. Stapor[1] an der Platinelektrode gegen eine Kalomelelektrode in gesätt. Kalium-*nitrat*lösung ohne äußeres Potential durch Titration mit Kaliumjodidlösung aus. In 0,1—0,02 n Tl-Lösung lag der Fehler bei 0,1%, wenn 20% Äthylalkohol zugesetzt wurden. Als kleinste Menge wurden 40 mg (10 ml 0,02 n Lösung) analysiert. Die Titration an der rotierenden Platinelektrode ist zuverlässiger als die Verwendung eines Platindrahts in stark gerührter Lösung.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 441—444 (1958). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Łódź (Polen). K. Cruse

Für die Reduktion von Thallium(III) zu Thallium(I) in schwefelsaurer Lösung sind nach Untersuchungen von R. F. Rolf und E. Leininger[1] die *metallischen Reduktoren Wismut, Cadmium* oder *Silber* geeignet. Anschließend kann das Thallium mit Bromat potentiometrisch titriert werden. Mit anderen Reduktionsmitteln, wie Blei, Aluminium, Zink, Nickel und den Amalgamen von Zn, Cd, Pb und Bi wurden keine befriedigenden Ergebnisse erhalten. — *Ausführung.* Man läßt 50—100 ml der Probelösung, die etwa 0,1—1 n an Schwefelsäure sein soll, mit einer Geschwindigkeit von 20 ml/min durch den Reduktor laufen, wäscht 3mal mit je 50 ml 0,1 n Schwefelsäure und versetzt Lösung + Waschwässer mit 40 ml 6 n Salzsäure. Die Lösung titriert man mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung mit einer Platinelektrode gegen die Kalomelvergleichselektrode. Mit den Reagentien muß ein Blindwert ermittelt werden, der für jedes Reduktormetall etwas anders ausfällt. — Die etwa 18—20 cm lange Reduktorsäule wird mit 1 n Schwefelsäure gewaschen; sie bleibt im Ruhezustand mit 0,01 n Schwefelsäure gefüllt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 425—426 (1959). State Univ., East Lansing, Mich. (USA). G. Denk

Über die Chemie und Analytik des elementaren Schwefels und einiger seiner Verbindungen berichten E. Schulek, E. Kőrös, L. Maros und I. Feher[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2]. Der erste Abschnitt behandelt eingehend die Hydrolyse des Schwefels mit siedendem Wasser, die nach der Gleichung $2S + 2H_2O = H_2S + H_2SO_2$ verläuft. Die Sulfoxylsäure zersetzt sich momentan weiter nach

$2H_2SO_2 = SO_2 + S + 2H_2O$ (p_H-Wert < 7) bzw. $2H_2SO_2 = S_2O_3^{2-} + 2H_2O + 2H^+$ (p_H-Wert > 7). Daneben bildet sich in alkalischem Medium, besonders bei p_H 9 auch Polysulfid und zwar aus dem entstandenen Sulfid und dem noch nicht hydrolysierten Schwefel. Das Polysulfid wird jedoch weiter hydrolysiert und zu Sulfid und Thiosulfat disproportioniert (wie oben). Die durch Silberionen gesteuerte Hydrolyse des Schwefels ist ebenfalls genau untersucht. — In einem weiteren Abschnitt wird eine bereits früher[3] beschriebene Methode zur Bestimmung von *Dithionit, Thiosulfat, Pyrosulfit* und *Schwefeldioxyd* (bzw. *Sulfit*) *nebeneinander* in käuflichen Dithioniten nochmals erläutert. In einem kleinen Schlußabschnitt werden die Ergebnisse von Austauschreaktionen mit Hilfe des ^{35}S-Isotops mitgeteilt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 223—244 (1958). Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Schulek, E., u. E. Kőrös: Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 111, 125 (1953); vgl. diese Z. **140**, 312 (1953). — Schulek, E., E. Kőrös u. L. Maros: Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 291 (1956); dort weitere Literaturangaben. — [3] Schulek, E., u. L. Maros: Magyar Kémiai Folyoirat **63**, 61 (1957); vgl. diese Z. **160**, 295 (1958).

E. Bankmann

Verfahren zur fluorimetrischen Sulfatbestimmung und spektrophotometrischen Bestimmung von Thorium mit Salicylfluoron [9-(o-Oxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyfluoron] haben V. A. Nazarenko und M. B. Šustova[1] ausgearbeitet. — *Bestimmung von Thorium.* Salicylfluoron gibt (ähnlich anderen Fluoronen) mit Thorium einen Komplex 1:2, dessen Absorptionsmaximum bei p_H 4—5 bei 500 bis 530 mμ liegt. Die Färbung folgt dem Beerschen Gesetz, wenn die Lösung 0,5 bis $9 \cdot 10^{-5}$ m an Th, $3 \cdot 10^{-6}$ m an Salicylfluoron und 20%ig an Äthanol ist sowie 1 ml 1%ige Gelatinelösung in 50 ml enthält. Es stören nicht La, Ce^{III} und Y in Mengen bis 100 μg in 25 ml. — *Bestimmung von Sulfat.* Die Bestimmung beruht darauf, daß freies Salicylfluoron im Gegensatz zu Thoriumsalicylfluoron im UV-Licht fluoresciert. Man gibt zur Sulfatlösung eine bestimmte Menge Thoriumlösung, wobei eine dem Sulfat äquivalente Thoriummenge als Sulfatokomplex gebunden wird. Setzt man dann eine ebenfalls bekannte Menge Salicylfluoron zu, so wird der Thoriumrest gebunden. Die Messung der Fluorescenzintensität ergibt die Menge des freigebliebenen Salicylfluorons und damit die Grundlage zur Berechnung des Sulfatgehaltes. — *Ausführung.* Zu 1 ml der Probelösung gibt man 0,5 ml Äthanol und 0,5 ml $2 \cdot 10^{-4}$ m Thoriumnitratlösung. Nach 5 min setzt man 0,2 ml $5 \cdot 10^{-4}$ m Salicylfluoronlösung (33,6 mg Salicylfluoron gelöst in 100 ml 96%igem Äthanol und 0,1 ml 6 n Salzsäure, 5 ml dieser Lösung mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt) zu und vergleicht die Fluorescenzintensität im UV-Licht mit der von Standardlösungen die 0—2 μg SO_4^{2-} enthalten. Phosphat und Fluorid reagieren wie Sulfat, aber mit geringerer Empfindlichkeit. — *Sulfatbestimmung in reinem Germaniumdioxyd.* 1 g GeO_2 raucht man mit 20 ml 7 n Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne ab, nimmt mit 1 ml Wasser auf und dampft wieder ein. Man nimmt mit 1 ml Wasser und 0,5 ml Äthanol auf und verfährt weiter wie oben. — *Darstellung von Salicylfluoron.* 15 g Triacetyloxyhydrochinon löst man unter Erwärmen in 90 ml 96%igem Äthanol und 90 ml Wasser und filtriert wenn nötig. Man versetzt mit 12 ml konz. Schwefelsäure, erhitzt auf 70—80° C und gibt 7,3 g Salicylaldehyd hinzu. Dann läßt man 14 Tage im Dunkeln stehen, saugt die braunen Kristalle ab, wäscht mit 50 ml 50%igem Alkohol in mehreren Portionen und erhitzt anschließend mit 100 ml Wasser auf 70—80° C. Man saugt wieder ab, wäscht mit 70—80° C heißem Wasser sulfatfrei und trocknet an der Luft. Ausbeute: 5,5 g.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1344—1346 (1958) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. Ukrain. SSR.

H. Nieswand

Zur raschen Bestimmung von Natriumsulfid neben Thiosulfat und Sulfat empfiehlt J. GALLUS[1] die potentiometrische Titration mit $ZnCl_2$-Maßlösung unter der Benutzung einer mit Ag_2S bedeckten Meßelektrode[2], die zweckmäßig hergestellt wird, indem man eine Silberblechelektrode in einer 0,1 n Ammoniumsulfidlösung bei 2 V Spannung 3 min lang elektrolytisch mit dem Ag_2S-Belag versieht (Kathode: Pt-Blech). Die Elektroden behalten ihre gute Empfindlichkeit auf Sulfidionen etwa 1 Woche unverändert bei; ihre Regenerierung erfolgt durch Abkratzen des alten Ag_2S-Belags mit Glaspapier und erneute elektrolytische Aufarbeitung. Die Elektroden sollen nach Abspülen mit Wasser trocken aufbewahrt werden. (Elektroden, die aus elektrolytisch versilbertem Platinblech hergestellt worden sind, altern viel rascher als die beschriebenen Elektroden.) — *Bestimmung.* 20 ml der zu untersuchenden Lösung verdünnt man mit 40 ml Wasser und titriert die entstandene Lösung unmittelbar mit $ZnCl_2$-Maßlösung (8,3388 g reinstes ZnO in 50 ml konz. Salzsäure gelöst, nach dem Verdünnen mit Wasser mit 185 ml konz. Ammoniak versetzt und mit weiterem Wasser auf 1 l aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung entspricht 0,0080 g Na_2S). Als Meßelektrode dient die Ag_2S-Elektrode, als Vergleichselektrode die gesätt. Kalomelelektrode. — Der Potentialsprung ist deutlich und gut reproduzierbar. Die Methode gibt Resultate, die mit den bei der potentiometrischen Titration mit $AgNO_3$-Lösung[3] erhaltenen Zahlen sehr gut übereinstimmen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}2$ bzw. $\pm 0{,}7\%$ relativ bei reinen bzw. technischen Präparaten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 249—254 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Gliwice (Polen). — [2] FEIL, E.: Angew. Chem. **49**, 606 (1936); vgl. diese Z. **114**, 220 (1938). — [3] MILLER, A. D.: Ž. anal. Chim. **6**, 71 (1951); vgl. diese Z. **135**, 432 (1952). M. HŘIVNÁČ

Die Analyse der Ammoniumsalze von Amidosulfat, Imidosulfat, Nitrilosulfat und Sulfat haben K. LASIEWICZ und B. BYCZYŃSKA[1] untersucht. Sie stellen fest, daß die direkte Bestimmung des Sulfats nach der Benzidinmethode für ein Gemisch der oben angeführten Salze nicht anwendbar ist, da sofort das Nitrilosulfat hydrolysiert. Die weitere Hydrolyse des aus dem Nitrilosulfat entstandenen Imidosulfats setzt nach etwa 30 min ein, begleitet von einer Zunahme der Sulfatmenge. Zur Bestimmung des dem Ammoniumsulfat entsprechenden Sulfats ist die Beseitigung des Nitrilosulfats notwendig. Hierzu benutzt man die geringe Löslichkeit von Kaliumnitrilosulfat. Man füllt die Probelösung mit 0,5 n Kalilauge im Meßkolben auf, läßt 24 Std zur vollständigen Ausscheidung von Kaliumnitrilosulfat und -imidosulfat stehen und bestimmt im Filtrat das Sulfat. In einer weiteren Probe bestimmt man die Summe Sulfat + Nitrilosulfat, indem man die Lösung der Ammoniumsalze 10—30 min stehen läßt und innerhalb dieser Zeit den Sulfatgehalt in der Lösung nach der Benzidinmethode bestimmt. Zieht man von dieser Sulfatmenge die dem Ammoniumsulfat entsprechende Sulfatmenge ab, erhält man das dem Nitrilosulfat entstammende Sulfat. Das Imidosulfat ergibt sich, indem man die Summe von Amidosulfat, Nitrilosulfat und Ammoniumsulfat von 100 abzieht. Zur Untersuchung des Zwischenprodukts bedient man sich der Methode von S. UCHIDO, Y. ITO und E. MASUDE[3]. In einem Teil der Probe bestimmt man Amidosulfat durch Titration mit 0,1 n Natriumnitritlösung gegen das Grießsche Reagens (Sulfanilsäure + α-Naphthylamin) als innerer Indicator. Einen zweiten Teil der Probe hydrolysiert man und wiederholt die Bestimmung. Zur Hydrolyse kocht man mit 10%iger Schwefelsäure 5 min lang. Man erfaßt so das durch Hydrolyse von Nitrilo- und Imidosulfat entstehende Amidosulfat. Kennt man den Gehalt an Nitrilosulfat aus dem direkt mit Benzidin ermittelten Sulfatgehalt, so läßt sich die Imidosulfatmenge berechnen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 1027—1031 (1958) [Polnisch]. Inst. f. Schwefelsäure u. Phosphordüngemittel, Luboń (Polen). — [2] J. Chem. Soc. Japan **54**, 60 (1951). H. FREYTAG

Sulfat-, Hydrogensulfat-, Pyrosulfat-, Peroxydisulfat-, Thiosulfat-, Dithionat-, Trithionat-, Tetrathionat- und Pentathionationen können nach Y. Garnier und Cl. Duval[1] durch aufsteigende Papierchromatographie mit einem Laufmittel aus n-Butanol und Wasser (75:25) oder aus Isopropanol und Wasser (75:25) in Form ihrer Alkalisalze weitgehend voneinander getrennt werden. Dabei werden folgende R_f-Werte gemessen (Papier d'Arches Nr. 302, 16 Std, 16° C; 1. Zahl = 1. Laufmittel, 2. Zahl = 2. Laufmittel): SO_4^{2-} 0; 0,11; HSO_4^- 0; 0,21; $S_2O_8^{2-}$ 0,36; 0,44; $S_2O_7^{2-}$ 0,57; 0,24—0,27; $S_2O_3^{2-}$ 0; 0,17; $S_2O_6^{2-}$ 0; 0,25; $S_3O_6^{2-}$ 0; 0,30; $S_4O_6^{2-}$ 0; 0,34; $S_5O_6^{2-}$ 0; 0,36. Beim Tri-, Tetra- und Pentathionat tritt als Begleiter stets ein Flecken von durch Hydrolyse gebildeten Sulfationen (R_f 0,12) auf. Thiosulfat wird durch Besprühen mit einer 1%igen Eisen(III)-chloridlösung und mit einer 1%igen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) markiert, Peroxydisulfat mit einer 0,05%igen Lösung von Benzidin in Alkohol oder verdünnter Essigsäure. Zur Lokalisierung der Flecken von SO_4^{2-}, HSO_4^-, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ und $S_5O_6^{2-}$ besprüht man nacheinander mit alkoholischer Benzidinlösung und mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung; dabei entstehen blaue Flecken auf braunem Grunde. Die Nachweisgrenze liegt für Tropfen von 0,01 ml bei 8—10 μg für $S_2O_7^{2-}$ bei 4—5 μg). Zur weiteren Unterscheidung eluieren die Verff. die an Hand eines Leitchromatogramms lokalisierten Flecken mit je 1 Tr. (0,01 ml) bidestilliertem Wasser und messen die IR-Spektren der resultierenden Lösungen (Perkin Elmer 12 C, Spaltbreite 10 μ; Küvetten aus Thalliumbromidjodid, d = 0,02 mm). Zur Identifizierung der einzelnen Anionen dienen folgende Banden: SO_4^{2-} 1103 cm^{-1}; HSO_4^- 1051, 1103, 1200 cm^{-1}; $S_2O_7^{2-}$ 1050, 1190 cm^{-1}, $S_2O_8^{2-}$ 1048, 1269 cm^{-1}; $S_2O_3^{2-}$ 996, 1117 cm^{-1}; $S_2O_6^{2-}$ 991, 1233 cm^{-1}; $S_3O_6^{2-}$ 1099, 1014 cm^{-1}; $S_4O_6^{2-}$ 1015, 1221 cm^{-1}; $S_2O_5^{2-}$ 993, 1103 cm^{-1}. — Die qualitative Analyse von Anionengemischen ist auf die beschriebene Weise rasch durchzuführen. Mit Hilfe von Eichkurven lassen sich auch quantitative IR-spektrographische Bestimmungen durchführen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 72—75 (1959). Ecole nationale supérieure Chim., Paris (Frankreich). H. Hartkamp

Tellurspuren lassen sich nach C. O. Ingamells und E. B. Sandell[1] indirekt durch Reduktion von Fe^{III}-phenanthrolin (Ferriin) zu tiefrot gefärbtem Fe^{II}-phenanthrolin (Ferroin) auf Grund der Bruttogleichung $Te^{IV} + 2\,Fe(Ph)_3^{3+} \rightarrow Te^{VI} + 2\,Fe(Ph)_3^{2+}$ bestimmen, wobei die Reduktion durch Dichromat induziert wird[2]. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,02—1,2 ppm Te erfüllt. Mn^{II}, Cu^{II} und Ce^{III} stören erheblich, ferner noch Au, Platinmetalle, Sn^{IV}, V^{IV} und W^{VI} sowie F und PO_4. Selen, Pb, Zn, Tl, Hg, Bi, Fe, Mo, Ag, As, Na, K, Ca sind ohne Einfluß. Auf Möglichkeiten zur Eliminierung einzelner Störquellen wird hingewiesen. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit höchstens 25 μg Tellur wird in verd. Salpetersäure (mit wenigstens 2 ml konz. Säure) gelöst und zur Trockne abgedampft (bei Anwesenheit von Schwefelsäure unter Zufügen von Natriumnitrat). Der Rückstand wird mit 1 ml 1 m Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung in ein 25 ml-Meßkölbchen übergespült, 1 ml 1%ige Natriumchloridlösung zur Ausschaltung der Störung durch Gold und Palladium (der Zusatz unterbleibt bei Anwesenheit von Silber) und 1 ml Ferriinreagenslösung zugesetzt und umgeschüttelt. Es darf keine Rosafärbung auftreten. Danach wird mit 2 ml 0,015%iger (0,0005 m) Kaliumdichromatlösung versetzt, zur Marke aufgefüllt und nach 10 min bei 475 mμ gegen einen völlig gleich behandelten Blindansatz gemessen. Zur Sicherheit wird die Messung nach weiteren 5 min wiederholt. — *0,00125 m Ferroinreagens.* 50 mg 1,10-Phenanthrolin-Fe^{II}-perchlorat werden in 50 ml 0,2%iger (v/v) Schwefelsäure gelöst. Die Lösung kann nach mehrstündigem Stehen benutzt werden und ist mindestens 2 Wochen stabil. — *0,00125 m Ferriinlösung.* Man schüttelt 5—10 ml obiger Lösung mit 0,1 g manganfreiem Bleidioxyd, bis die Farbe reinblau ist. Dann wird zweimal durch das gleiche

Filter filtriert. Die Lösung muß umgehend verwendet werden. — *1 m Salpetersäure.* Man kocht konz. Salpetersäure einige Minuten zur Vertreibung von Stickoxyden, verdünnt davon 20 ml auf 300 ml und gibt 1—2 mg Harnstoff zu. — *Tellur(IV)-Standardlösung* mit 100 μg Te/ml. 50 mg elementares Tellur (vorzugsweise solches, das durch Reduktion mit Schwefeldioxyd erhalten wurde) werden mit 2 ml konz. Salpetersäure auf dem Dampfbad zur Trockne abgeraucht. Nach Zugabe von 5 ml Salpetersäure und etwa 450 ml Wasser wird solange erhitzt, bis das TeO_2 wieder völlig gelöst ist. Dann wird genau auf 500 ml gebracht. Durch Verdünnen erhält man die gewünschte Testlösung.

[1] Microchemic. J. **3**, 3—12 (1959). Univ. Minnesota, Minneapolis (USA). — [2] Lang, R.: Mikrochim. Acta **3**, 116 (1938); vgl. diese Z. **117**, 128 (1939).

E. Bankmann

Über die Möglichkeit der röntgenographischen Identifizierung von Wolfram und Molybdän nebeneinander im metallischen Zustande hat W. Glazer[1] Versuche unter Verwendung der Debye-Scherrer-Methode angestellt. Die beiden Metalle besitzen raumzentrierte kubische Gitter mit den Gitterkonstanten $a_W = 3{,}158$ Å bzw. $a_{Mo} = 3{,}142$ Å. Die d-Werte (Entfernungen der Gitterflächen) und J-Werte (Intensität der Reflexionslinien im Röntgenogramm) sind ebenfalls bekannt. In Gemischen der beiden Metalle kommt es aber zu den Änderungen in der Zahl und der Intensität der Reflexionslinien. Man vergleicht am besten das gewonnene Röntgenogramm mit den Röntgenogrammen der Standardsubstanzen und bekannten Gemischen derselben. Die Analysenbedingungen (Probengröße, Expositionszeit, Entwicklungsdauer, Röntgenstrahlungsquelle, Kameras) müssen für jede vorgenommene Messung gleich gehalten werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 567—571 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Polytechnik, Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Zur Titration von Chlorid in wäßriger und in nichtwäßriger Lösung verwendet R. W. Freedman[1] die potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung bei konstantem Strom in der Anordnung nach C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman[2] an 2 Platinelektroden. Der Äquivalenzpunkt ist in wäßriger Lösung (0,05 m Kaliumsulfatlösung) sehr gut an der differentiellen Potentialänderung ablesbar, ebenso wenn für die Untersuchung von *Teer* und *Pech* in einer Mischung von 600 ml Benzol, 400 ml Methanol und 6,7 ml konz. Salpetersäure titriert wird. Eine Vortitration zur Feststellung des Blindwertes wird empfohlen. Die Zuverlässigkeit der Methode wird an der Titration von 2 ml 0,05 m KCl-Lösung in 100 ml mit 0,1 n Silbernitratlösung belegt. Bei Gegenwart von Thiolen werden 2 Äquivalenzpunkte erhalten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 214 (1959). Consolidation Coal Co., Library, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). K. Cruse

Zur indirekten polarographischen Analyse verdünnter Chloratlösung, bis hinab zu Konzentrationen von 10^{-6} m, haben L. Meites und H. Hofsass[1] das Polarogramm in starken Mineralsäuren näher untersucht und festgestellt, daß in über 6 F Salzsäure schnelle und quantitative Reduktion erfolgt — neben einer Chlorbildung aus Chlorat und Salzsäure, wodurch die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Zeit erklärt wird, insbesondere auch die Beeinflussung der Stufenhöhe durch Belüften mit Stickstoff. Es wird daher in 3 F Salzsäure mit 10fach überschüssigem Sn^{II} oder Fe^{II} analysiert, die beide von Chlorat sofort oxydiert werden. Wegen der Reduktionspotentiale von Sn^{IV} bzw. Fe^{III} ist die Reduktion mit Eisen (0,05 m) die günstigere. Vermessen wird die Stufe bei -0.3 V gegen die gesätt.

Kalomelelektrode. Vor Zugabe des Eisenammoniumsulfats wird 5 min mit Stickstoff belüftet. Zum Schutz des Bodenquecksilbers werden 3 ml Chloroform zugesetzt. Als Maximumunterdrücker bei über 10^{-3} m Lösungen wird ein Zusatz von 0,002% Triton X-100 empfohlen. $5 \cdot 10^{-6}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen lassen sich auf 1% genau analysieren. Perchlorat und Chlorid beeinflussen die Ergebnisse nicht.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 119—122 (1959). Polytechn. Inst., Brooklyn, N. Y. (USA). K. Cruse

Perchlorat. Zur Bestimmung im Konzentrationsbereich von 0,001% bis zu einigen Prozenten beschreiben Z. Zagórski und W. Krawczyk[1] eine neue Methode, die auf der Reduktion des Perchlorats zu Chlorid mit Titan(III)-sulfat beruht. Die Chloridbestimmung geschieht bei Mengen unter 2,5 µg/ml turbidimetrisch[2], im Konzentrationsbereich 2,5 µg/ml bis 180 µg/ml polarographisch unter Zusatz von Gummi arabicum. Die Methode wird an schwefelsauren Kaliumperchloratlösungen getestet. Die Reduktion erfolgt durch Erhitzen einer Lösung, die $KClO_4$, Schwefelsäure, Titan(III)-sulfat und metallisches Zink enthält, unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Die optimale Schwefelsäurekonzentration beträgt etwa 40%, für 20 ·100 mg $KClO_4$ werden 2—5 ml Titansulfatlösung (75 g in 500 ml 23%iger Schwefelsäure) benötigt. 100 mg $KClO_4$ werden in 1 Std reduziert. Die polarographische Bestimmung wird durch überschüssiges Titan(III) gestört, das deshalb zuvor mit Natriumperborat oxydiert wird.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 505—513 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akkumulatoren- und Batterien-Zentrallabor, Posen (Polen). — [2] Forster, C. F.: Analyst **79**, 90 (1954); vgl. diese Z. **146**, 385 (1955). E. Bankmann

Über die colorimetrische Bestimmung von Perchlorat berichten G. M. Nabar und C. R. Ramachandran[1]. Perchlorat wird mit einem abgemessenen Überschuß an Methylenblau als unlösliches Methylenblauperchlorat gefällt. Der Überschuß an Methylenblau wird colorimetrisch bestimmt. Da Methylenblauperchlorat zu einem geringen Teil ebenfalls in Wasser löslich ist, tritt ein konstanter Fehler auf, der durch eine geeignete Versuchsanordnung eliminiert werden kann. Chlorat und Chlorid stören nicht, während Dichromat, Sulfat, Permanganat, Molybdat und Perjodat mit Methylenblau ebenfalls schwerlösliche Niederschläge geben. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Substanz mit einem löslichen Perchlorat, wird in Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung soll etwa 2 mg Perchlorat/ml enthalten. 25 ml werden entnommen und mit 20 mg Kaliumperchlorat versetzt (Lösung A). Eine weitere Lösung wird aus 25 ml Wasser und 20 mg Kaliumperchlorat bereitet (Lösung B). Es werden genau 300 mg Methylenblau (gereinigt durch doppelte Umkristallisation aus 50%igem Äthanol) unter leichtem Erwärmen in 50 ml Wasser gelöst. Je 25 ml dieser Lösung werden zu Lösung A und B gegeben. Die Lösungen werden 10 min geschüttelt und die Volumina auf 100 ml ergänzt. Nach einer halben Stunde werden die Lösungen filtriert, wobei die ersten 20—25 ml verworfen werden. Aus aliquoten Teilen der Filtrate wird der Methylenblaugehalt nach Verdünnung colorimetrisch bestimmt. Wenn die in den Lösungen A und B gefundenen Perchloratwerte a Milligramm und b Milligramm sind, so errechnet sich die Perchloratmenge in der untersuchten Lösung zu a—b Milligramm und der Korrekturfaktor zu (20—b) mg. — Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 263—265 (1959). Univ. of Bombay, Matunga (Indien). H. Zimmer

Zur Bestimmung von Perjodat in Anwesenheit von Jodat empfehlen A. Berka und J. Zýka[1] die Titration mit 0,01 m Hydrazinsulfatlösung in Anwesenheit von Natriumhydrogencarbonat, Natriumtetraborat oder

Natriumacetat. In diesen gepufferten Lösungen wird Perjodat nach der Gleichung: $2IO_4^- + N_2H_4 = 2IO_3^- + N_2 + 2H_2O$ quantitativ zu Jodat reduziert. Die Titrationen werden potentiometrisch mit dem Elektrodensystem Platin-Kalomel durchgeführt und zwar verlaufen sie im p_H-Bereich 7,5—9 am raschesten. Auch ein mehrfacher Jodatüberschuß stört nicht. Die Methode eignet sich vor allem zur schnellen Bestimmung des Reagensüberschusses bei der Oxydation von organischen Stoffen mit Perjodat.

[1] Československ. Farmac. **8**, 136—138 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag. Z. Stejskal

Eisen. Bei der Eisenbestimmung nach W. R. Heumann und B. Belovic[1] verwendet man als „Warnindicator" Na-Diphenylaminsulfonat und zur Endpunktserkennung Ferroin. Der gesamte Titrationsfehler beträgt hierbei 0,23%. W. R. Heumann und C. Allard[2] zeigen durch spektralphotometrische und potentiometrische Messungen, daß der Titrationsfehler auf 0,08% gesenkt werden kann, wenn man den obigen „Warnindicator" durch *Na-Diphenylbenzidindecasulfonat* ersetzt. Es sind 0,30—0,35 ml 0,001 m Indicatorlösung je 100 ml Titrationslösung zu verwenden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1226 (1957); vgl. diese Z. **162**, 67 (1958). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 155—156 (1959). Univ. Montreal (Canada). H. Zimmer

Die Komplexbildung von zweiwertigem Eisen mit 11 neuen 4,4′-Derivaten des 2,2′-Dipyridyls (Parastellung zum Stickstoff!) wird von G. F. Smith und Wm. M. Banick[1] spektralphotometrisch untersucht und mit Dipyridylen, die in 3-, 5- und 6-Stellung substituiert sind sowie mit der bekannten Reaktion des Eisen(II) mit unsubstituiertem 2,2′-Dipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, 2,2′-Dichinolyl und 2,2′,2″-Tripyridyl verglichen. Die Molarextinktionen und die Wellenlängen der Absorptionsmaxima werden angegeben. Ferner sind tabelliert der p_H-Bereich, in dem Komplexbildung stattfindet bzw. die maximale Farbintensität erreicht wird und die jeweilige Extrahierbarkeit mit Isoamylalkohol. Die Reduktion des vorgegebenen Eisens erfolgt stets mit einer 10%igen Hydroxylammoniumchloridlösung, die durch Extraktion mit Bathophenanthrolin (4,7-Diphenylderivat des Phenanthrolins) in Isoamylalkohol von Eisen- und Kupferspuren befreit worden ist. Für die Messungen wurde der Cary-Recorder, Modell 14 M benutzt. Das Beersche Gesetz ist in allen Fällen von 1—6 ppm Eisen erfüllt. — Folgende 4,4′-Substituenten wurden untersucht [die Zahlen geben an: Absorptionsmaxima, Molarextinktionen, p_H-Bereiche für die Komplexbildung und für das Farbmaximum, schließlich die Extrahierbarkeit (+ extrahierbar, 0 nicht extrahierbar)]: $-CH_3$ (I) (354, 528; 7860, 9340; 1,9—12, 3,1—8,3; 0), $-C_2H_5$ (II) (355, 529; 8410, 9880; 1,9—12, 3,1—12; +), —Br (III) (357, 534; 4960, 5550; 1—12, 1,9—3,1; 0), —Cl (IV) (355, 532; 7500, 8300; 1—12, 1—3,1; 0), $-OCH_3$ (V) (357, 525; 7750, 6680; 1,9—12, 3,1—8,3; +), $-OC_2H_5$ (VI) (359, 525; 9100, 7660; 3,1—12, 4—8,3; +), $-OC_6H_5$ (VII) (363, 540; 10150, 8060; 1—12, 3,1—8,3; +), $-COOC_2H_5$ (VIII) (384, 541; 10380, 14150; 1—12, 3,1—4; +), $-CONH_2$ (IX) (384, 540; 11120, 14940; 1—13, 4—12; 0), —COOH (X) (378, 540; 10990, 14760; 1—13, 3,1—12; 0), $-NO_2$ (XI) (525; 9190), unsubstituiertes 2,2′-Dipyridyl (349, 522; 6430, 8710; 1—12, 3,1—7,1; 0). Einige dieser Verbindungen wie II, VI, VII und VIII (und 4,4′-Diphenyl-2,2′-dipyridyl) zeigen im nahen UV eine vernachlässigbar kleine Eigenabsorption, so daß damit die photometrische Eisenbestimmung auch im nahen UV prinzipiell möglich ist. Ähnliche Versuche mit den 1,10-Phenanthrolinen sind ohne Erfolg.

[1] Analyst **83**, 661—666 (1958). Noyes Chem. Labs., Univ. Urbana, Ill. (USA). E. Bankmann

Zur photometrischen Titration kleiner Mengen von dreiwertigem Eisen (0,1—2 mg) benutzt A. L. UNDERWOOD[1] *Äthylendiamindi-(o-hydroxyphenylessigsäure)*. Dieses Reagens wurde schon früher vom Verf. zur photometrischen Eisenbestimmung benutzt[2]. Es bildet mit dreiwertigem Eisen einen rotorangefarbigen, im p_H-Bereich 2,5—9,5 beständigen Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 470 mμ liegt. Bei p_H-Werten oberhalb 3,0—3,5 läuft die Reaktion zwischen Eisen(III)-ionen und Äthylendiamindi-(o-hydroxyphenylessigsäure) stöchiometrisch ab, so daß bei fortgesetzter Zufuhr einer Reagensmaßlösung zu einer Eisen(III)-lösung die Kurve der im Bereich des Absorptionsmaximums gemessenen Extinktionen scharf abknickt, sobald die zugesetzte Reagensmenge dem vorgelegten Eisen äquivalent ist. Die Bestimmung wird durch Magnesium, Calcium, Chrom(III), Mangan(II), Kobalt(II), Zink, Cadmium, Quecksilber(II) und Blei nicht gestört. Thorium und Silber ergeben bei p_H 3,5 Fällungen. Mit Aluminium resultieren zu hohe Werte. Bei Anwesenheit von Nickel muß nach jeder Reagenszugabe etwas gewartet werden, ehe die Extinktion abgelesen wird. Kupfer(II) stört. Der Verf. benutzte für die photometrischen Titrationen ein Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, mit der schon früher beschriebenen Titriereinrichtung[3]. — *Arbeitsvorschrift.* Man stellt den p_H-Wert der Probenlösung mit einem Chloressigsäure-Natriumchloracetat-Puffer auf 3,5 ein (48 g Monochloressigsäure werden in 400 ml Wasser gelöst, der p_H-Wert wird mit konz. Natronlauge auf 3,5 eingestellt und die Lösung zu 500 ml verdünnt) und titriert in einem Titrierphotometer bei 470 mμ (< 1 mg Fe/100 ml) oder bei 550 mμ (> 1 mg Fe/100 ml) mit einer 0,01 m Reagenslösung, die folgendermaßen hergestellt wird: 2,00 g der gereinigten, festen Substanz werden in 400 ml Wasser aufgeschlämmt und solange mit Natronlauge versetzt, bis gerade alles gelöst ist (p_H 8,8). Dann verdünnt man zu 500 ml, behandelt zur Entfernung farbiger Verunreinigungen mit Aktivkohle, filtriert in den Vorratsbehälter, läßt 30 min lang sauerstofffreien Stickstoff durch die Lösung strömen und verschließt das Gefäß luftdicht; der Titer solcher Lösungen bleibt mehrere Wochen lang unverändert. Die nach jeder Reagenszugabe gemessenen Extinktionen werden graphisch ausgewertet. Der Schnittpunkt der linear extrapolierten Kurvenäste ist der Äquivalenzpunkt. Bei den vom Verf. mitgeteilten Messungen (0,2—1,0 mg Fe) liegen die Abweichungen vom Sollwert zwischen +2% und −2%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 228—232 (1959). Emory Univ. Atlanta, Ga. (USA). — [2] UNDERWOOD, A. L.: Analyt. Chemistry **30**, 44 (1958); vgl. diese Z. **163**, 440 (1958). — [3] UNDERWOOD, A. L.: Analyt. Chemistry **26**, 1322 (1954); vgl. diese Z. **145**, 69 (1955). H. HARTKAMP

Nickel. *Über die photometrische Bestimmung mit Dimethylglyoxim in Anwesenheit eines Oxydationsmittels* haben Z. GREGOROWICZ, S. GROCHOWSKI und J. KUBALA[1] neue Versuche angestellt, auf Grund deren sie folgende *Arbeitsweise* empfehlen. Die zu untersuchende Lösung (0,01—0,1 mg Ni^{2+} enthaltend) wird in einem 50 ml-Meßkolben nacheinander mit 1 ml 0,1%iger äthanolischer Dimethylglyoximlösung, 8 ml gesätt. wäßr. Jodlösung und einigen Tropfen 2 n Ammoniaklösung versetzt. Man schüttelt den Kolbeninhalt 2 min, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und mißt nach 5 min Stehen die Extinktion in einer 5 cm-Küvette des Pulfrich-Photometers unter Verwendung des Filters S 47 gegen dest. Wasser als Vergleichslösung. Die Extinktion der in dieser Weise bereiteten Lösungen ist 20 Std beständig. Die Aufstellung der Eichkurve erfolgt unter den gleichen Bedingungen mit abgemessenen Mengen einer Ni^{2+}-Standardlösung (0,01 mg Ni^{2+}/ml). Im Konzentrationsbereich 0,01—0,1 mg Ni^{2+}/50 ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. — Zusatz von Äthanol zum

Reaktionsmedium bewirkt eine Erniedrigung der Extinktionswerte, besonders wenn der Zusatz vor Zugabe des Ammoniaks erfolgt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 322—326 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Schlesische Polytechnik, Gliwice (Polen). M. Hřivnáč

Die Oxydationsprodukte des Nickel-Diacetyldioxims sind Gegenstand eingehender Untersuchungen von A. Okáč und M. Šimek[1]. Die Nickelfällung mit Diacetyldioxim ist bekanntlich in Gegenwart von Oxydationsmitteln unvollständig. Die dabei entstehenden intensiv roten Lösungen kann man zur photometrischen Bestimmung des Nickels heranziehen[2]. Die Verff. zeigen eindeutig, daß bei der in alkalischem Medium schnell und quantitativ verlaufenden Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln eine 1:3-Komplexverbindung $[Ni^{IV}\,D_3]^{2-}$ des 4wertigen Nickels entsteht. Bei der Reduktion dieser roten Lösungen bilden sich gelbe Lösungen mit 2wertigem Nickel, aus denen sich beim Verdünnen oder Neutralisieren wieder das rote Ni^{II}-diacetyldioxim ausscheidet. Die Oxydation mit Sauerstoff verläuft langsamer unter gleichzeitiger Oxydation und Zersetzung des Diacetyldioxims.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 253 -267 (1958). Univ. Brünn (ČSR). — [2] Rollet, A. P.: C. R. Acad. Sci. **183**, 212 (1926); vgl. diese Z. **82**, 420 (1930).
E. Bankmann

Ruthenium. *Spektralphotometrische Rutheniumbestimmung.* Nach Mitteilung von E. L. Steele und J. H. Yoe[1] lassen sich 0,5—14 ppm Ruthenium(VI) bei p_H 2,0 bis 3 nach Zusatz von *1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfonsäure* (bzw. *1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure*) spektralphotometrisch durch Absorptionsmessung bei 530 mμ bestimmen. Noch 0,1 μg/ml Ruthenium kann an der roten Färbung erkannt werden. Nach den Untersuchungen der Verff. hat der rote Komplex die Zusammensetzung R_2RuO_4 (R = Reagens). Das Beersche Gesetz ist in dem oben angegebenen Bereich der Ru-Konzentration erfüllt. — *Ausführung.* Man löst die Probe im Destillationskolben in 6 n Salpetersäure, läßt zur Vertreibung etwa vorhandenen Osmiums 15—30 min lang sieden, setzt 20 ml 0,1 m Kaliumpermanganatlösung zu, läßt nochmals 15—30 min kochen und fängt das RuO_4 als Destillat in einer Vorlage mit 25 ml einer $5 \cdot 10^{-4}$ m wäßrigen Reagenslösung auf. Die Lösung soll nun p_H 2,5—3,0 besitzen. Man überführt 5 ml des Inhaltes der Vorlage in einen 10 ml-Meßkolben, füllt mit einer Pufferlösung (97 ml 0,2 n Salzsäure und 50 ml 0,2 n KCl-Lösung auf 200 ml verdünnt; p_H 1) zur Marke auf und photometriert bei 530 mμ gegen eine Blindprobe.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 211—215 (1959). Univ. Virginia, Charlottesville, Va. (USA). Klaus Brodersen

Die spektralphotometrische Bestimmung von Ruthenium als Perruthenat im Anschluß an eine rasche, verbesserte Destillation des Rutheniumtetroxyds mit Hilfe von Natriumwismutat beschreiben R. P. Larsen und L. E. Ross[1]. Die Ru^{VII}-Stufe ist nur dann stabil, wenn die Destillationsvorlage 1 m an Natronlauge ist und Natriumhypochlorit enthält. Bei höheren Laugekonzentrationen (z. B. 6 m) wird das Perruthenat schnell zu Ruthenat reduziert. Nach ausführlicher Diskussion der optimalen Bedingungen wird folgende *Arbeitsweise* empfohlen: Eine Probe mit 100—300 μg Ru wird mit 3 ml konz. Schwefelsäure zur Entfernung von Chlorid und Nitrat bis zum Rauchen erhitzt. (Bei Gegenwart von Nitrat versetzt man mit dem 4fachen Überschuß an 12 m Salzsäure, um die vorzeitige Verflüchtigung des Tetroxyds zu verhindern.) Dann überführt man die Probe in die Destillationsapparatur (Skizze im Original), gibt eine Aufschlämmung von 0,5 g Natriumwismutat

in 6 n Schwefelsäure hinzu und verdünnt mit Wasser, bis die Lösung $\leqq 6$ n an H_2SO_4 ist. Nach 5minütigem Kochen unter Durchleiten eines Luftstromes ist das Tetroxyd quantitativ überdestilliert (die Vollständigkeit der Destillation wurde mit radioaktivem ^{106}Ru überprüft). Das Kondensat wird in 15 ml eisgekühlter 1 n Natronlauge, der 1 ml 5%ige Natriumhypochloritlösung zugesetzt ist, aufgefangen. Nach dem Auffüllen zur Marke mit 1 n Natronlauge wird in 1 cm- Küvetten bei 385 mμ ($\varepsilon = 2150 \pm 10$) gegen einen Leeransatz gemessen. Durch Verwendung von 5 cm-Küvetten lassen sich noch 40 μg Ru in der Probe erfassen. Das Absorptionsmaximum des Ruthenations liegt bei 465 mμ ($\varepsilon = 1730 \pm 10$). Die Eichstandards müssen jeden Tag neu gemessen werden, denn bei der Destillation tritt eine unvermeidbare, etwas unterschiedliche, wenn auch geringe Reduktion des RuO_4 zum Dioxyd durch Wasser ein. Innerhalb der Messungen eines Tages werden dagegen keine Abweichungen vom Beerschen Gesetz beobachtet. Die Methode wird auf Uran-Rutheniumlegierungen bis 5% Ru übertragen, wobei die Probe in Königswasser (4:1) gelöst wird. Die Ergebnisse sind sehr gut. Der Streubereich bei 95%iger statistischer Sicherheit und bei 12 Doppelbestimmungen beträgt $\pm$ 1,5% und die größte Abweichung 2,0%. Osmium stört und wird durch Salpetersäureoxydation entfernt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 176—178 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). E. Bankmann

Die Bestimmung von Rhodium und Iridium nebeneinander gelingt nach Untersuchungen von E. Jackson[1] auf Grund der Tatsache, daß Rhodium mit Thioacetanilid einen Komplex bildet, der mit Chrom(II)-chlorid gefällt wird. Iridium bleibt in Lösung. Cu, Hg, Ag, Au, Pd, Os, Pt, Bi, Ru, Re und W fallen mit dem Rhodium aus. — *Ausführung.* Man dampft die salzsaure Probelösung mit 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml einer Lösung von 266 g Lithiumsulfat in 1 l konz. Schwefelsäure ein bis sich Nebel bilden, setzt in der Hitze 0,5 ml Perchlorsäure zu, verdünnt auf 200—300 ml mit kaltem Wasser, setzt für jedes Milligramm Rhodium in der Probe 0,5 ml einer 2%igen Thioacetanilidlösung in Eisessig und 2—5 ml 1,0 n Chrom(II)-chloridlösung zu und läßt 2—3 Std stehen. Man filtriert, wäscht mit sehr verd. Salzsäure, glüht im Wasserstoffstrom, behandelt mit Flußsäure im Platintiegel und dampft zur Trockne ein. Man feuchtet den Rückstand mit verd. Salzsäure an, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, reduziert und glüht. Man erhitzt weiter im Chlorstrom auf 650 -700° C, behandelt nach dem Abkühlen mit verd. Königswasser (1+4), filtriert, glüht, reduziert zum Metall und wägt das Rhodium. Das Filtrat dampft man mit 25 ml konz. Salpeter- und 25 ml konz. Schwefelsäure ein, bis die Lösung eine Temperatur von 250° C besitzt, setzt dann einige Tropfen Salpetersäure und Perchlorsäure zu, fügt 2—4 g Thioharnstoff zu, kühlt ab, verdünnt auf 250 ml und filtriert das Iridiumsulfid ab. Nach dem Waschen mit heißem Wasser glüht man, behandelt mit Flußsäure im Platintiegel, dampft zur Trockne ein, wäscht den Rückstand mit verd. Salzsäure quantitativ in ein Becherglas, versetzt mit der gleichen Menge konz. Salzsäure und kocht auf. Nun wird filtriert, geglüht, zum Iridiummetall reduziert und gewogen. Bei kleinem Iridiumgehalt läßt sich auch eine Titration mit Hydrochinonlösung (0,1424 g in 500 ml verd. Schwefelsäure) und 3,3′-Dichlorbenzidin als Indicator (0,1 g mit 10 ml Schwefelsäure (1:2) erwärmen, auf 100 ml verdünnen) ausführen.

[1] Analyst **84**, 106—110 (1959). Smelt. Co. Ltd., Sheffield (England).
Klaus Brodersen

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bor. *Mit der Analyse von organischen Verbindungen, die Bor, Kohlenstoff und Wasserstoff* enthalten, beschäftigen sich H. Allen jr. und S. Tannenbaum[1]. Die Borverbindungen werden in einer auf 500° C erhitzten Bombe mit komprimiertem Sauerstoff verbrannt. Das entstandene Kohlendioxyd sowie ein Teil des Wassers werden in den angeschlossenen Vorlagen durch Natronasbest bzw. Anhydron adsorbiert. Da Borsäure Wasser zurückhält, wird die Apparatur auf 10^{-6} Torr evakuiert, wobei ein weiterer Teil des Wassers verdampft und in einer Kühlfalle bei −196° C gesammelt wird. In der Bombe bleibt das Trihydrat von Bor(III)-oxyd zurück. Dieses wird potentiometrisch mit Natronlauge in Anwesenheit von Mannit titriert. Aus den Titrationswerten wird der restliche Teil des Wassers ermittelt. Die Fehler für C, H und B sind nicht größer als ±0,3%. Die Methode wurde mit N-freien Borverbindungen getestet. Die *Apparatur* besteht aus einer calorimetrischen Bombe von 26,5 cm Länge und 3,2 cm Zoll Außendurchmesser. Die Bombe kann über ein Regulierventil entweder an Vorlagen mit Anhydron und Ascarit oder an eine Kühlfalle mit Vakuumpumpe und McLeod-Manometer angeschlossen werden. — *Arbeitsweise.* Es werden ungefähr 0,3 g Probe in die Bombe gebracht, die Bombe wird verschlossen und an eine Sauerstoff-Stahlflasche angeschlossen. — Nachdem man die Bombe 2mal bei 10 Atm. mit Sauerstoff gefüllt hat, wird der Druck auf 25 Atm. erhöht und die Bombe ins Wasser gebracht, um die Dichtigkeit zu prüfen. Dann wird die Bombe hinter einem Schutzschirm auf 500° C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Verbrennungsgase langsam durch die Absorptionsgefäße gespült. Hierauf wird die Bombe über eine Kühlfalle (−196° C) an eine Vakuumpumpe angeschlossen und evakuiert. Die Kühlfalle, die mit Hähnen verschließbar ist, wird vorher und nachher gewogen. Zur Borbestimmung wird die Bombe mit Wasser ausgespült und die Lösung nach Zugabe von Mannit mit 0,2 n Natronlauge titriert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 265—268 (1959). Lewis Res. Center, Cleveland, Ohio (USA). G. Kainz

Zur Halbmikrobestimmung von Bor in organischen Verbindungen verbrennen J. A. Kuck und E. C. Grim[1] die Probe in der Parr-Bombe und titrieren die gebildete Borsäure nach Zusatz von Mannit mit Natronlauge. Die Fehler betragen etwa 0,4%. — *Ausführung.* 100—200 mg der Probe versetzt man in der Bombe mit 10—15 Tr. Nujol-Mineralöl, füllt 25 ml Wasser ein und verbrennt unter Sauerstoffdruck. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung heraus und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. In 10 ml dieser Lösung stellt man mit 0,01 n Salzsäure p_H 4,8 ein (p_H-Meter), kocht 10 min am Rückflußkühler um CO_2 zu entfernen und läßt im Stickstoffstrom erkalten. Dann stellt man mit 0,01 n Salzsäure p_H 5,15 ein, gibt 10 ml 10%ige Mannitlösung hinzu und titriert mit 0,05 n Natronlauge potentiometrisch mit einer Glaselektrode unter magnetischem Rühren. — Sämtliche Geräte müssen aus borfreiem Material sein.

[1] Microchemic. J. **3**, 35—41 (1959). Amer. Cyanamid Comp., Stamford, Conn. (USA). G. Denk

Stickstoff. *Zur Schnellbestimmung nach Kjeldahl* empfehlen Z. Łada und K. Usiekniewicz[1] das Verfahren von C. H. Perrin[2], das sie für den *Halbmikrobereich* umgearbeitet haben. Man verfährt zur Mineralisierung in der von Perrin beschriebenen Art, benötigt dazu aber nur 0,2—0,5 mg der Probe, die mit 0,15 g HgO + 1,2 g wasserfreiem K_2SO_4 und 1,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt wird.

Nach der Mineralisierung, die in 18—23 min beendet ist, versetzt man das Reaktionsgemisch mit der Lösung von 4 g KOH + 0,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in wenig Wasser und treibt das Ammoniak in einer Destillationsapparatur nach PARNAS mit Wasserdampf in die Vorlage über, die mit 10 ml 4%iger Borsäurelösung beschickt ist. Dort titriert man schließlich mit 0,025 n Salzsäure auf die violette Färbung des Bromkresolgrün-Methylrot-Mischindicators[2]. Die Destillation dauert etwa 5 min, für die Gesamtbestimmung sind maximal 50 min erforderlich. Zu jeder Bestimmung ist ein Blindversuch durchzuführen. Die mit einigen Testsubstanzen, darunter Nicotinsäure, gewonnenen Analysenergebnisse stimmen mit den Resultaten der Dumas-Mikromethode sehr gut überein.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 351 -357 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem. Warszawa (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 968 (1953). [Das Referat dieser Arbeit (vgl. diese Z. **142**, 73 (1954) enthält zwei Druckfehler: In der ersten Zeile muß es Makro- und nicht Mikro-Stickstoffbestimmung heißen; in der 5. Zeile ist die Menge Kaliumsulfat mit 1,2 ± 0,5 g statt mit 12 ± 0,5 g angegeben.]
M. HŘIVNÁČ

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Ammonium- und Eiweißstickstoff geben G. FELS und R. VEATCH[1] an. Dabei wird nach Kjeldahlisieren der Proteine die Farbreaktion von Ammoniak mit Ninhydrin ausgewertet, wobei 0,5 m Citratpufferlösung den Farbkomplex gegen p_H-Einwirkung stabilisiert und den Neutralsalzeffekt fast unterdrückt. — *Ausführung.* In ein Kjeldahl-Kölbchen, das am Hals bei 50 ml markiert ist, gibt man 1 ml Eiweißlösung, die 50—150 μg Stickstoff enthält. Mit 1 ml 50%iger Schwefelsäure und 3—4 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung kocht man 3 Std. Bei widerstandsfähigen Proteinen kann man das übliche Kupfersulfat-Kaliumsulfatgemisch zusetzen. Nach dem Abkühlen bringt man mit Wasser auf etwa 20 ml, fügt 2 Tr. 0,1%ige Methylrotindicatorlösung und 1,5 ml 10 n Natronlauge hinzu. Gegen den Indicator neutralisiert man mit 1 n Natronlauge und füllt mit Wasser bis 50 ml auf. Standardlösungen von Ammoniumsulfat mit 50—150 μg Stickstoff und ein Reagensblindansatz werden wie die Eiweißproben behandelt. In 3fachen Ansätzen gibt man je 1 ml in 125×15 mm Borsilicatgläser, fügt 2 ml frisch bereitetes Ninhydrinreagens (siehe unten) hinzu, bedeckt mit Aluminiumfolie, erhitzt 20 min in stark siedendem Wasserbad und kühlt schnell in Wasser von 15—20° C. Nach Zugabe von 5 ml 1-Propanol-Wasser (1:1) mischt man und mißt die Extinktion bei 570 mμ. — *1,0 m Citratpufferlösung.* 26,26 g Citronensäuremonohydrat und 0,4 g Zinn(II)-chloriddihydrat löst man in 245 ml 1 n Natronlauge, stellt mit einigen Tropfen 10 n Natronlauge auf p_H 5,0 ein und füllt mit Wasser auf 250 ml auf. — *Ninhydrinlösung.* Man löst 4 g Ninhydrin in 100 ml Methylcellosolve. Zum Gebrauch mischt man gleiche Teile beider Lösungen. — *Ammoniumsulfatstandardlösung.* In 100 ml 0,2 n Schwefelsäure löst man 94,3 mg Ammoniumsulfat. Eine 1:50-Verdünnung enthält 4 μg Stickstoff/ml.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 451—452 (1959). Veterans Admin. Hosp., Hines, Ill. (USA). E. MÜLLER, Würzburg

---

2. Qualitative und quantitative Analyse

Ein Massenspektrometer zur Analyse hochmolekularer organischer Verbindungen beschreibt R. RYHAGE[1], ohne dabei auf Einzelheiten einzugehen. Als Vorbild für das selbstgebaute Instrument diente weitgehend das amerikanische Gerät der Fa. CEC, Modell 21—103, mit heizbarem Einlaßsystem. Über die seit

1955 mit diesem Spektrometer erzielten Ergebnisse bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen, langkettigen Alkoholen, Fettsäuren, Sterinen und Gallensäuren, Aminosäuren und Peptiden werden Literaturhinweise angegeben.

[1] Ark. Kemi **13**, 475—484 (1959). Karolinska Inst. Stockholm (Schweden).
AULINGER

Organische Hydroxyverbindungen lassen sich nach R. E. DUNBAR und F. J. FERRIN[1] auf mikroskopischem Wege in Form ihrer *3,5-Dinitrobenzoate* nachweisen. — *Arbeitsweise.* Zu 1 ml der wasserfreien Probe oder zur Lösung von 0,5 g der festen Substanz in Äther gibt man kleine Mengen metallisches Natrium bis keine Reaktion mehr stattfindet. Wird die Mischung dabei fest, so fügt man noch eine kleine Menge der flüssigen Probe oder Äther hinzu. Dann gibt man unter Kühlung und kräftigem Rühren 0,5 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid hinzu, versetzt mit 10 ml Wasser und läßt in der Kälte kristallisieren. Man filtriert den Niederschlag, schlämmt ihn mit 10 ml 2%iger Sodalösung auf, filtriert wieder, löst in Aceton, filtriert von unlöslichen Anteilen ab und läßt das Filtrat erneut in der Kälte kristallisieren. Erhält man dabei ein öliges Produkt, so extrahiert man es mit Äther, dampft diesen ab und kristallisiert rasch aus Alkohol um. Die Verbindungen werden aus Aceton umkristallisiert und bis zum Photographieren unter Aceton gelassen. — Von 40 Alkoholen, Glykolen und Phenolen werden die Mikrophotographien gebracht. 8 Mischungen zweier Alkohole und eine Mischung aus 3 Alkoholen werden identifiziert.

[1] Mikrochemic. J. **3**, 65—82 (1959). State Coll., Fargo, N. D. (USA). G. DENK

Über die mikroskopische Identifizierung einwertiger Alkohole mit Hilfe von Schmelzpunktskriterien berichten D. E. LASKOWSKI und O. W. ADAMS[1]. Durch Umsatz mit Trinitrobenzoylchlorid wurden von 29 Alkoholen die Trinitrobenzoate dargestellt, gereinigt und die Schmelzpunkte der Ester auf der Kofler-Bank bestimmt. Die Ester wurden mit Naphthalin bzw. Phenanthren geschmolzen und die Schmelzpunkte der Additionsverbindungen und der auftretenden Eutectica bestimmt. Zwischen den Naphthalin- und Phenanthrenadditionsverbindungen bestehen im Schmelzverhalten charakteristische Unterschiede, so daß aus den erhaltenen Schmelzpunkten der Alkohol identifiziert werden kann. Das Verfahren benötigt nur geringe Substanzmengen. — Die erhaltenen Ergebnisse sind tabellarisch zusammengefaßt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 148—152 (1959). Inst. Technology, Chicago, Ill. (USA).
H. ZIMMER

Über die colorimetrische Bestimmung von Alkylnitriten berichten A. P. ALTSHULLER und C. A. SCHWAB[1] in einer kurzen Mitteilung. Alkylnitrite reagieren bei der kontinuierlichen Luftüberwachung wie Stickstoffdioxyd. Daher ist es von Interesse, ihren Nitritwert im Vergleich zu anorganischem Nitrit zu kennen. — *Zur Bestimmung* wurde 1 ml des Alkylnitrites in 75 ml Eisessig gelöst und mit Wasser auf 250 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt. Zu einem aliquoten Teil dieser Lösung wurden 10 ml Reagenslösung zugegeben [5 g Sulfanilsäure + 140 ml Eisessig + 20 ml 0,1%iger N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung in 1000 ml]. Nach 10 min wurde die Extinktion bei 550 mμ im Beckman-DU gemessen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergab sich für *n-Butyl-*, *tert. Butyl-*, *n-Amyl-* und *Isoamylnitrit* ein ähnliches Verhältnis, bezogen auf anorganisches Nitrit, wie bei Stickstoffdioxyd. Die Beständigkeit wäßriger Alkylnitritlösungen ist bei Zimmertemperatur gering. Nur bei 0° C erhält man Lösungen, die einige Stunden ohne Zersetzung haltbar sind.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 314—315 (1959). U.S. Publ. Health Service, Cincinnati, Ohio (USA).
H. ZIMMER

Eine colorimetrische Methode zur Mikrobestimmung von Chlorisonitrosoaceton (I) und Dichlorformoxim (II) haben P. Malatesta und A. Lorenzini[1] ausgearbeitet. Nach diesen Verfahren wird I durch kurzes Kochen mit konz. Salzsäure hydrolysiert, das entstehende Hydroxylamin mit Jod zu Nitrit oxydiert und dieses wie üblich mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin (maximale Absorption des Azofarbstoffs bei 520 mμ) bestimmt. II hingegen liefert mit tertiären Aminen, wie Pyridin, Salze von Additionsverbindungen. Mit γ-Nitrobenzylpyridin entsteht eine Färbung mit einem Absorptionsmaximum bei 500 mμ. Eine 0,1%ige Natriumcarbonatlösung verstärkt die Rotfärbung ohne das Reagens zu beeinflussen. Auch Piperidin intensiviert die Färbung mit einer Verschiebung nach Violett. Das beste Ergebnis erhält man mit Quecksilber(II)-cyanid in wäßriger Lösung, das die Färbung nicht nur verstärkt, sondern auch stabilisiert. Die Bestimmungsmethoden gestatten Erfassung von 0,75—7,5 μg I/ml bzw. von 0,4—5,5 μg II/ml. In beiden Fällen gehorchen die Färbungen dem Lambert-Beerschen Gesetz. — *Ausführung. I.* Zur Aufstellung der Eichkurve erhitzt man 25 mg I im Reagensglas mit 3 ml konz. Salzsäure 15 min im siedenden Wasserbad und füllt die Lösung mit Wasser im Meßkolben zur Marke auf. In die Küvette gibt man steigende Mengen dieser Stammlösung und versetzt sie mit 0,3 ml 10%iger Natriumacetatlösung, 0,2 ml wäßriger 0,5%iger Sulfanilsäurelösung und 0,1 ml 0,5%iger Jodlösung in Essigsäure. Man beläßt 3 min bei Raumtemperatur, beseitigt das überschüssige Jod mit 0,1 ml einer 1%igen wäßrigen Natriumthiosulfatlösung und fügt 0,2 ml einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von α-Naphthylaminhydrochlorid zu. Nach einigen Minuten verdünnt man die purpurrote Lösung mit dest. Wasser auf 6 ml und ermittelt die optische Dichte bei 520 mμ. Der spezifische Extinktionskoeffizient ist $E^{1\,cm}_{1\%} = 490$. Verdünnte Lösungen von unbekanntem I-Gehalt werden bis fast zur Trockne gebracht, bevor wie oben beschrieben verfahren wird. — *II.* 20 mg II löst man in Isopropanol und füllt bis zur Marke des Meßkolbens auf. Von dieser Stammlösung pipettiert man steigende Mengen in die Küvette und fügt 3 ml einer 0,1%igen acetonischen γ-Nitrobenzylpyridinlösung zu. Man läßt etwa 30 min bei Raumtemperatur stehen und versetzt dann mit 2 ml einer 0,3%igen wäßrigen Quecksilber(II)-cyanidlösung. Die schwache Orangefärbung geht in Purpurrot über. Man verdünnt auf genau 6 ml und liest nach 15 min die optische Dichte bei 500 mμ ab. $E^{1\,cm}_{1\%} = 610$.

[1] Ann. Chimica **48**, 1336—1341 (1958). Univ. Rom (Italien). H. Freytag

(—)-Phenylacetylcarbinol bestimmen O. Bauerová und Š. Bauer[1] colorimetrisch auf Grund der Reduktion von *Tetrazoliumblau*. Ähnlich ermittelten W. J. Mader und R. R. Buck[2] sowie A. A. Henley[3] Ketoalkohole aus der Reihe der Steroide. — *Ausführung.* Man pipettiert die entsprechende Menge Lösung in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 1 ml frisch bereiteter Tetrazoliumblaulösung (0,2 g *2,2'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-3,3'-5,5'-tetraphenylditetrazoliumchlorid* in Äthanol) und 1 ml 0,05 n Natronlauge in 25 Vol-%igem Isopropanol. Nach 10—15 min Stehen unter gelegentlichem Umschütteln füllt man mit 0,01 n Essigsäure in 90 Vol-%igem Isopropanol zur Marke auf. Hierauf colorimetriert man (Lange-Gerät, 2 cm-Küvette) gegen eine ebenso bereitete Blindlösung unter Verwendung des Blaugrünfilters (490 mμ). Die Eichkurve konstruiert man aus ebenso erhaltenen Meßwerten von Lösungen, die $10—100 \cdot 10^{-4}$ g Carbinol enthalten. Das Gesetz von Lambert-Beer wird befolgt. Anwesenheit von Benzaldehyd stört nicht. Die Genauigkeit der Methode entspricht $\pm 3\%$.

[1] Chem. Zvesti **13**, 38—42 (1959) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Bratislava (ČSR). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 666 (1952); vgl. diese Z. **139**, 78 (1953). — [3] Nature **169**, 877 (1952); vgl. diese Z. **138**, 381 (1953). H. Freytag

Zur Bestimmung von Monomethylharnstoff (I) neben Dimethylharnstoff (II) eignet sich nach F. Jančik, B. Kakáč und C. Vaníček[1] die von G. W. Watt und J. D. Chrisp[2] zur spektrophotometrischen Bestimmung von Harnstoff angegebene Methode, die auf der Messung der mit p-Dimethylaminobenzaldehyd entstehenden Farbe beruht. II reagiert nicht, dagegen stören Stoffe, die primäre Aminogruppen enthalten. Zur raschen Analyse von binären I-II-Gemischen eignen sich auch die starken Änderungen der Erstarrungspunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Notwendigkeit, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die erhaltenen Werte korrigieren zu müssen, vorteilhaft ist dagegen, daß sowohl I als auch II ermittelt werden können. — *Spektrophotometrische Bestimmung.* Man löst etwa 100 mg des I-II-Gemisches in 100 ml bidest. Wasser, versetzt 10 ml dieser Lösung in einem 25 ml-Meßkolben mit 10 ml Reagenslösung (2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml 95 vol-%igem Äthanol + 10 ml konz. Salzsäure) und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die Gelbfärbung erreicht nach 7 min ihr Maximum und bleibt mindestens 6 Std konstant. Die Farbmessung erfolgt bei 420—425 mμ (Absorptionsmaximum) gegen das in gleicher Weise verdünnte Reagens als Vergleichslösung. Im Bereich von 8—14 ml Reagenslösung ist die Extinktion von der Reagensmenge unabhängig, wenn die Vergleichslösung in gleicher Weise verdünnt worden ist. Die Eichkurve verläuft im Bereich von 0,2—1,6 mg I/25 ml linear, bei größeren Mengen ist sie etwas gekrümmt. Die so gewonnenen I-Werte zeigen eine mittlere Abweichung von $\pm$ 1,21% relativ. Die Bestimmung wird durch Gegenwart von Feuchtigkeit nicht gestört. — *Analyse von I-II-Gemischen auf Grund der Erstarrungspunkte.* Man verwendet 12 cm lange und 1 cm breite Reagensgläser, die mittels eines Korkringes in 14 cm lange und 3 cm breite Reagensgläser eingesteckt werden. Das innere Reagensglas ist mit einem Korken verschlossen, in dessen Öffnung ein Thermometer eingeführt ist, das mit 0,5° C Genauigkeit Temperaturen bis zu 150° C abzulesen erlaubt. Man bringt etwa 1,5 g der zu analysierenden Probe in dem inneren Reagensglas in einem Ölbad zum Schmelzen, setzt in das äußere Reagensglas ein und läßt allmählich abkühlen. Sobald 110° C erreicht sind, liest man den Temperaturabfall alle 0,5° C in Abhängigkeit von der Zeit (in Sekunden) ab. Als Erstarrungspunkt von II betrachtet man die Verzögerung des Temperaturabfalls, die bei Proben mit 60 bis 100% II ohne Unterkühlung, bei Proben mit überwiegend I nach scharfer Unterkühlung eintritt. Zur Auswertung konstruiert man eine Eichkurve, in der der Erstarrungspunkt des Gemisches in Abhängigkeit von seiner prozentualen Zusammensetzung (0—100% I bzw. II) aufgetragen ist. Die mittleren Bestimmungsfehler betragen etwa $\pm$ 0,76% relativ. 1% Wassergehalt bewirkt eine Erniedrigung der Erstarrungspunkte um etwa 3° C. Beide Methoden bewähren sich bei Betriebskontrollen.

[1] Chem. Listy **52**, 2181—2183 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem., Prag (ČSR). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 452 (1954); vgl. diese Z. **146**, 125 (1955). H. Freytag

IV. Spezielle analytische Methoden

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung von Calcium und Magnesium in biologischen Lösungen oder Suspensionen. Zur Ca-Bestimmung mittels Funkenspektrophotographie verfunken D. L. Woernley, C. Carruthers, K. Lilga und F. C. Wissler[1] die Probe, die etwa 0,3 μg Ca enthält, direkt ohne Zerstörung der organischen Substanz. Die Fehlerbreite beträgt rund $\pm$4%. Dies Ergebnis ist aber nur zu erreichen, wenn

ganz genau nach den sehr umfangreichen technischen und präparativen Vorschriften verfahren wird. Die Methode möge man daher im Original einsehen.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **77**, 147—157 (1958). Roswell Park Memorial Inst., Buffalo, New York (USA). E. Müller, Würzburg

Über analytische Probleme der Calciumbestimmung bei der *Untersuchung des Calciumstoffwechsels* berichtet T. Y. Toribara[1]. Bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium in Serum (biologisches Material) erhält man die exaktesten Werte, wenn man im enteiweißten Medium (Trichloressigsäurefiltrat) als Oxalat fällt, das Oxalat durch Glühen bei 500° C in das Oxyd und dies in das Chlorid umwandelt und dessen Emission mißt. Für die Gewinnung eines eiweißfreien Ultrafiltrates zur Bestimmung des nicht eiweißgebundenen Calciums eignet sich am besten ein kleiner vom Verf. angegebener Ganzglasapparat[2]. Eine Reihe von Fragen, die bezüglich des Calciumstoffwechsels noch auftauchen, werden auf Grund eigener Untersuchungen unter Berücksichtigung der Literatur besprochen.

[1] Rec. chem. Progr. **19**, 63—81 (1958). Univ. Rochester, N.Y. (USA). — [2] Toribara, T. Y.: Analyt. Chemistry **25**, 1286 (1953). E. Müller, Würzburg

Die komplexometrische Mikrobestimmuug von Calcium und Magnesium in 0,1 ml Blut mit photometrischer Endpunktsbestimmung beschreiben H. M. C. Robinson und J. C. Rathbun[1]. Zum Unterschied von der üblichen Methode wird nur ein Indicator, Eriochromschwarz T, benutzt. Nach der Bestimmung der Summe Calcium + Magnesium wird Ca als Oxalat entfernt und Mg allein bestimmt. Der Calciumgehalt ergibt sich aus der Differenz. — *Ausführung.* In einer Küvette ($13 \times 13 \times 100$ mm) gibt man zu 5 ml Indicator-Pufferlösung vom p_H-Wert 10,4 (100 ml Wasser + 1,0 ml Äthanolamin + 1,7 ml Farbstofflösung; letztere erhält man durch Lösen von 100 mg Eriochromschwarz T in 100 ml Methanol + 4 ml konz. Ammoniak) aus einer 0,5 ml-„Agla"-Kolbenbürette 100 μl Serum. Die ÄDTA-Lösung (0,4804 g/l) setzt man in Anteilen zu und mißt bei 660 mμ gegen Wasser. Der kleinste Wert der prozentualen Durchlässigkeit zeigt den Endpunkt an. Zur Fällung des Calciums versetzt man 100 μl Serum mit 100 μl 2%iger Ammoniumoxalatlösung, schüttelt 15 min und zentrifugiert dann 5 min mit 2000 U/min. Die Methode ist empfindlich (jeweils $\pm$ 0,1 mg-%) und liefert reproduzierbare Werte.

[1] Canad. J. Biochem. Physiol. **37**, 225—229 (1959). War Memorial Children's Hosp. und Univ. London, Ont. (Canada). E. Bankmann

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Calcium und Magnesium im Blutstrom und in der Cerebrospinalflüssigkeit gibt G. Hunter[1] an. Es handelt sich um die Weiterentwicklung einer kürzlich vom Verf. angegebenen Methode[2]. — *Ausführung. Serum.* 0,20 ml Serum gibt man in ein 16×125 mm-Reagensglas und fügt 1,6 ml Wasser sowie 0,20 ml 0,05 n Essigsäure zu. Das Glas setzt man bis kurz über das Flüssigkeitsniveau für 4 min in ein kochendes Wasserbad. Man zentrifugiert etwa 5 min und benutzt den klaren Überstand zur Bestimmung. — *Cerebrospinalflüssigkeit.* Man gibt 0,30 ml in ein gleiches Glas wie oben (Serum) und fügt 2,49 ml Wasser sowie 0,21 ml 0,05 n Essigsäure zu; weitere Behandlung wie bei Serum. Zuerst bestimmt man mit einem Kompensationsphotometer mit alkalischer Murexidlösung das Calcium nach[2] und dann mit Eriochromschwarz T Calcium + Magnesium ebenfalls nach[2]. Die Differenz ergibt den Magnesiumwert. Die Fehlerbreite beträgt für Calcium $\pm 2\%$ und für Magnesium $\pm 2{,}5\%$ (der größere Fehler hier vielleicht durch Kupfer und Zink bedingt).

[1] Analyst **84**, 24—28 (1959). Cowley Road Hospital, Oxford (England). — [2] Hunter, G.: Analyst **83**, 93 (1958); vgl. diese Z. **165**, 137 (1959).
E. Müller, Würzburg

0,3—0,8 μg Zink in Blut oder bis zu 30 μg Zn in Gewebe haben T. E. Banks, R. Tupper, E. M. A. White und A. Wormall[1] mit Hilfe der *Neutronen-Aktivierungsanalyse* auf 0,1 μg genau bestimmen können. Die Verff. benötigten zur Ausführung einer Analyse nur 50—100 mg der Probe. Nach der Neutronenbestrahlung im Plastikbeutel wurde in Schwefelsäure gelöst, mit Zinksalz als Träger versetzt und auf p_H 5,5 gepuffert. Nach Zusatz von Cyanid und Thiosulfat wurde das radioaktive ^{96m}Zn mit Dithizon extrahiert und mit einem Scintillationszähler vermessen.

[1] Internat. J. appl. Radiation Isotopes 4, 221—226 (1959). Med. Coll. St. Barthol. Hosp., London (England). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Kupfer und Zink in Blut und in Tomaten hat H. J. M. Bowen[1] die *Neutronen-Aktivierungsanalyse* mit Erfolg verwenden können. Die Empfindlichkeit der Nachweismethode liegt bei Kupfer bei $4 \cdot 10^{-10}$ g und bei Zink bei $5 \cdot 10^{-8}$ g. Der Verf. hat die Proben in Polyäthylenbeuteln zusammen mit 0,1 μg spektralreinem Kupfer und 20 μg spektralreinem Zink 12 Std lang mit einem Neutronenstrom von etwa 10^{12} n/sec/cm² (BEPO-Reaktor) bestrahlt, anschließend in heißer, rauchender Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von 10 mg Kupfer als Träger das in der Probe gebildete ^{64}Cu nach radiochemischen Methoden zusammen mit dem zugesetzten Träger abgetrennt (Reduktion mit Sulfit, Fällung als Rhodanid). Bei dieser Operation wurden als Rückhalteträger Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cl^-, Br^-, K^+, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Y^{3+} und PO_4^{3-} zugesetzt. Die abzentrifugierte und gewaschene Kupferrhodanid-Fällung wurde in heißer Salpetersäure gelöst, als Träger wurden Fe^{3+}, Mn^{2+} und PO_4^{3-} zugesetzt und das Eisenhydroxyd nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion der Lösung abgetrennt. Das $Fe(OH)_3$ wurde noch einmal umgefällt, um mitgerissene Kupferspuren in Lösung zu bringen. Die vereinigten, blauen, ammoniakalischen Kupfersalzlösungen wurden mit 1 n Salpetersäure angesäuert, das gefällte Kupferrhodanid isoliert, durch Kochen mit Salpetersäure zerstört, der p_H-Wert der Lösung auf 5 gebracht und anschließend das Cu mit einer alkoholischen Salicylaldoximlösung ausgefällt. Das Kupfer-Salicylaldoximchelat wurde nach Waschen mit Aceton mit einem Endfensterzählrohr auf den ^{64}Cu-Gehalt hin vermessen. Die chemische Ausbeute dieser Trennungsoperation beträgt 70%. — Zur *Abtrennung von Zink-69* hat der Verf. 20 mg Zink als Träger zugesetzt und nach Ausfällung des Kupfer(I)-rhodanids (siehe oben) das Zink als Zink-Quecksilber(II)-rhodanid aus der überstehenden Lösung gefällt. Das $ZnHg(SCN)_4$ wurde nach Lösen in 1 n Salpetersäure und Zusatz von Co^{2+}, Mn^{2+} und PO_4^{3-} als Träger und Fällung mit Wasserstoffperoxyd enthaltender Kalilauge im Überschuß von anderen radiochemischen Verunreinigungen befreit. Die jetzt überstehende Lösung wurde bei p_H 5 mit Natriumchinaldinat-Lösung versetzt, das Zinkchinaldinat abfiltriert, umgefällt und auf den ^{69}Zn-Gehalt hin mit einem Scintillationszähler vermessen. Auch hier beträgt die chemische Ausbeute der Trennungsoperation 70%.

[1] Int. J. appl. Radiat. 4, 214—220 (1959). Want. Rad. Lab., Grove, Berksh. (England). Klaus Brodersen

Eine direkte Messung des Kohlendioxyddrucks, vor allem *in biologischen Flüssigkeiten*, wird von W. F. Loomis[1] angegeben. Mit einer Spritze werden 10 ml der Probelösung und 10 ml Luft, die mit Natronkalk von CO_2 befreit worden ist, angesaugt. Nach 30 sec langem Schütteln wird die Flüssigkeit abgelassen und ihre Temperatur auf 0,1°C genau gemessen. Das Gas wird in eine Gasbürette gebracht und dann das Kohlendioxyd durch Absorption in Natronlauge bestimmt. Der CO_2-Gehalt berechnet sich nach der Gleichung: $\%\text{Atm. } CO_2 = (1 + 1/\alpha)/1{,}03$, wobei α der Absorptionskoeffizient von CO_2 in Wasser bei der Arbeitstemperatur

ist. — Liegt die Konzentration an Neutralsalzen in der Probelösung über 0,1 m, oder ist Hydrogencarbonat vorhanden, so wird mit solchen Salzlösungen, die bekannte Mengen Kohlendioxyd enthalten, eine empirische Eichkurve aufgestellt, aus der dann der wahre CO_2-Druck abgelesen werden kann. — Bei einer etwas abgeänderten Arbeitsweise wird von 90 ml Probelösung ausgegangen, die ebenfalls mit 10 ml Luft geschüttelt werden. Dann wird wie üblich weiter verfahren. — Die Bestimmung, die nicht nur im Laboratorium, sondern auch im Freien als Feldmethode durchgeführt werden kann, beansprucht etwa 5 min. Sie eignet sich für Kohlendioxyddrucke von 0—110 mm Hg. Die Fehler betragen $\pm 0{,}01\%$.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1865—1868 (1958). The Loomis Lab., Greenwich, Conn. (USA). G. Denk

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung von Orthophosphat neben Phosphorsäureestern, besonders in *biologischen Substanzen*, haben J.-L. Delsal und H. Manhouri[1] durchgeführt. Es werden 4 Verfahren näher untersucht: *1. Bestimmung nach* Berenblum *und* Chain *bei p_H 2,5 durch Extraktion mit Butanol.* Die Probe wird mit 1%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt, die so viel 0,1 n Schwefelsäure enthält, daß der p_H-Wert der wäßrigen Phase 2,5 wird. Dann wird mit Butanol oder einem Gemisch aus Isobutanol und Benzol (1:1) extrahiert, mit Zinn(II)-chlorid reduziert und die Extinktion bei 735 mμ gemessen. — *2. Bestimmung nach* Berenblum *und* Chain bei *p_H 4,0 ohne Extraktion.* In der Probelösung wird mit Essigsäure-Natriumacetat p_H 4 eingestellt, dann wird Ammoniummolybdatlösung zugegeben und mit Zinn(II)-chlorid reduziert. Der Einfluß von Cystein und Glutathion wird durch Formaldehyd ausgeschaltet. — *3. Bestimmung bei p_H 4,0 mit Aminonaphtholsulfonsäure als Reduktionsmittel.* Die Reaktion wird durch $CuSO_4$ beschleunigt. — *4. Bestimmung bei p_H 4,0* mit *Rhodol* (Paramethylaminophenolsulfat) und Na_2SO_3 als Reduktionsmittel. $CuSO_4$ dient als Beschleuniger. — Für die Verfahren 2 und 4, die sich als die besten erwiesen haben, werden folgende *Arbeitsvorschriften* gegeben. *Zu 2.* Man gibt zu 1 ml der Probelösung unter gutem Durchmischen 5 ml Pufferlösung (4,5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ mit 2 n Essigsäure zu 100 ml gelöst), 3 Tr. 40%ige Formaldehydlösung, 0,5 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung und 0,2 ml $SnCl_2$-Lösung (0,2 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 5 Tr. Eisessig in 100 ml), verdünnt im Meßkolben auf 10 ml und mißt alsbald die Extinktion bei 735 mμ. — In gleicher Weise wird eine Lösung der Reagentien und eine Vergleichsprobe mit 10 μg P analysiert. — *Zu 4.* Man versetzt 1 ml der Probelösung mit 5 ml Pufferlösung (4,5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 0,25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mit 2 n Essigsäure auf 100 ml gebracht; p_H 4,0), 1 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 1 ml der Reduktionslösung (2 g Rhodol + 5 g Na_2SO_3 in 100 ml) und verdünnt im Meßkolben auf 10 ml. Die Lichtabsorption mißt man nach 2 min in einer 1 cm-Zelle bei 880 mμ. — Man analysiert ebenfalls eine Vergleichsprobe mit 10 μg P und ermittelt den Blindwert der Reagentien.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1623—1636 (1958). Inst. d'État des Sérums et Vaccins Razi, Hessarek (Iran). G. Denk

Über die Trennung der säurelöslichen Phosphorsäurefraktionen in der Rinderretina berichtet E. de Berardinis[1]. Im Perchlorsäureextrakt frischer Retinen ließen sich mit den üblichen Verfahren 48,0 mg Gesamtphosphorsäure/100 g Frischgewicht nachweisen. Davon entfallen 25,8 auf anorganische und 11,4 auf Kreatin-Phosphorsäure. 5,0 und 7,1 gehören je einer anderen Fraktion an, wie Papierchromatogramme ausweisen.

[1] Experientia (Basel) **14**, 450 (1958). Univ. Neapel (Italien).

E. Müller, Würzburg

Die Bestimmung von Arsentrioxyd in biologischem Material führen W. T. Oliver und H. S. Funnell[1] durch. Man gibt 1 g des homogenisierten tierischen oder pflanzlichen Gewebes in einen 125 ml-Extraktionskolben, setzt 15 ml konz. Salzsäure zu und erhitzt 1 Std mit aufgesetztem Kältefinger auf dem Wasserbad. Man spült den Kältefinger 5mal mit je 10 ml Wasser ab, bringt die Probe in einem konstanten Wasserbad auf 25° C und gibt 2ml frisch bereitete Kaliumjodidlösung (3 g Kaliumjodid in 10 ml Wasser gelöst), sowie 3 Tr. Zinn(II)-chloridlösung (20 g Zinn(II)-chlorid in 16 ml konz. Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt) zu und läßt 15 min stehen. Zu dieser Lösung gibt man 1 ml Tween-80-Lösung (1:1000), 7—8 Tr. Octylalkohol und 5 g Zink und setzt dem Extraktionsgefäß ein umgekehrtes Absorptionsröhrchen auf, dessen erster Schenkel über einem Wattepfropfen mit feinem Quarzsand, der mit 10%iger Bleiacetatlösung befeuchtet ist, gefüllt ist. Der zweite Schenkel, der mit einem Schliff angesetzt ist, enthält 0,15 g Absorptionsmischung (100 mg Quecksilberjodid werden in 10 ml Aceton gelöst, mit 1 g Cellulosepulver gemischt und das Aceton verdunstet) und darüber 0,15 g Quecksilberjodid. Die Apparatur kommt 1 Std in ein Wasserbad von 25° C. Dann nimmt man den zweiten Schenkel ab und eluiert das Absorptionsgemisch 4mal mit je 2 ml 0,001 n Jodlösung. Man setzt dem Eluat in einem 10 ml-Meßkolben 1 ml Molybdatreagens (14 ml konz. Schwefelsäure in 60 ml Wasser einrühren, dem noch warmen Gemisch 1 g gepulvertes Ammoniummolybdat zufügen und nach dem Abkühlen mit Wasser auf 100 ml auffüllen), sowie 0,4 ml 0,15%ige Hydrazinsulfatlösung zu, erhitzt 10 min im kochenden Wasserbad, kühlt unter fließendem Wasser ab, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 720 nm.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 259—260 (1959). Veterinary Coll., Guelph, Ont. (Canada). Ursula Baumann

Über die polarographische Bestimmung von gelöstem Sauerstoff und der Atmungsintensität von Mikroorganismen mittels der rotierenden Platinelektrode berichtet T. I. Grinjuk[1]. Die beschriebenen Methoden dienen zur Kontrolle von Nährlösungen und der Verfolgung des Wachstums von Pilzkulturen bei der Herstellung von Antibiotica. — *Probeentnahme zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff.* In einen mit einem Stopfen versehenen Rundkolben werden 10 bis 20% (vom Kolbeninhalt) gesätt. wäßrige Phenollösung eingefüllt. Durch den Stopfen führen zwei mit Hähnen verschließbare Glasröhren, von denen eine bis zum Boden des Gefäßes reicht. Diese wird an den Fermentierkessel angeschlossen und der Kolben mit der Kulturflüssigkeit gefüllt. Nach Auslaufen einer gewissen Menge durch die kürzere Glasröhre werden die Hähne geschlossen und der Inhalt des Kolbens gut durchgemischt. — *Polarographische Bestimmung von gelöstem Sauerstoff.* Das für die Bestimmung verwandte Gefäß enthält eine Pt-Mikroelektrode vom Durchmesser 1,5—2 mm, die mit nicht weniger als 600 U/min rotiert. Das Gefäß ist aus Molybdänglas, hat einen Inhalt von 3—4 ml und trägt drei mit Hähnen versehene Stutzen, von denen der eine die Verbindung mit der Kalomelelektrode (durch eine KCl-Agar-Brücke) herstellt, der zweite zum Einbringen der zu prüfenden Lösung und der dritte als Überlauf dient. Das gefüllte Gefäß wird in einen Thermostaten getaucht, welcher auf die Kultivierungstemperatur der zu untersuchenden Mikroorganismen eingestellt ist. Es wird die Stromstärke bei 0,8 V bei folgenden Bedingungen gemessen: 1. ohne weitere Behandlung der Lösung (I_c), 2. nach Sättigung der Lösung mit Luft (I_n) und 3. nach Sättigung der Lösung mit einem Gas (Stickstoff, Wasserstoff oder CO_2) (I_0). Der Sauerstoffgehalt C der Lösung (in Prozent vom Gehalt bei vollständiger Sättigung der Lösung mit Sauerstoff) wird nach der Gleichung $C = 100\,(I_c - I_0)/(I_n - I_0)$ berechnet. Der Zusatz von Phenol wird durch Gleichung $C_1 = (C - a)/(100 - a)$ korrigiert,

wobei a die Menge Phenol in 100 ml Lösung und C_1 den wahren Sauerstoffgehalt bedeuten. Die Atmungsintensität von Mikroorganismen wird in ähnlicher Weise aus der Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Medium bestimmt. Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Arbeitsvorschrift.

[1] Lab. Delo **5**, Nr. 2, 31—35 (1959) [Russisch]. Wiss. Forsch.-Inst. f. Antibiotica, Moskau. L. KILLER

Sauerstoffverbrauch bei biologischen Versuchen. E. SCHUBERT[1] weist auf *neue Versuche zur polarographischen Sauerstoffbestimmung* bei Drucken bis zu 10 Atm. zwecks Anwendung auf die *Sauerstoffverbrauchsmessung in biologischen Versuchen* hin, die ausführlich noch publiziert werden sollen[2]. In einer völlig verschlossenen Druckapparatur erweist sich der Diffusionsstrom bei —0,6 V als dem Sauerstoffdruck streng linear proportional.

[1] Naturwissenschaften **45**, 571—572 (1958). Univ. Leipzig. — [2] BAUEREISEN, E., H.-G. LIPPMANN, E. SCHUBERT u. W. SICKEL: Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere; im Druck. K. CRUSE

Zur Schwefel-35-Bestimmung in biologischem Material haben J. KATZ und S. B. GOLDEN[1] eine Schnellmethode ausgearbeitet, die es gestattet, 30 Proben in einem Tag zu untersuchen. Die Verff. verwenden die nasse Verbrennung mit Salpeter- und Perchlorsäure[2], fällen als Bariumsulfat und filtrieren durch Glasfilterpapier (Schl. & Sch. Nr. 23). — *Ausführung.* Man arbeitet nach der Vorschrift von G. F. SMITH[2] mit Perchlorsäure, verdünnt die SO_4^{2-}-Ionen enthaltende Lösung so, daß sie etwa 0,1 n an $HClO_4$ und etwa 50 μm an SO_4^{2-} wird, versetzt mit einem $BaCl_2$-Überschuß und filtriert durch ein Glasfilter. Zur quantitativen Erfassung der Aktivität des Schwefels (^{35}S) bedarf es nur noch der Messung der β-Aktivität.

[1] J. Lab. clin. Med. **53**, 658—664 (1959). Ced. Geb. Hosp., Los Angeles, Calif. (USA). — [2] SMITH, G. F.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 397 (1953); vgl. diese Z. **142**, 131 (1954). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung des Jod-131-gehaltes in Urin von Personen, die mit diesem Radioisotop arbeiten, hat J. E. MARRIOTT[1] folgende Methode verwandt: Man setzt in einem 2 l-Kolben zu 900 ml eines während 24 Std ausgeschiedenen Urins 20 mg Kaliumjodid in 10 ml Wasser als Träger, 125 ml konz. Schwefelsäure und 25 g Kaliumpermanganat zu (Vorsicht, kleine Anteile zugeben!), erhitzt nach 1 Std 4 Std lang am Rückflußkühler und setzt nochmals Kaliumpermanganat zu falls die Lösung farblos werden sollte. Nach dem Abkühlen auf 60° C entfärbt man die Lösung mit Oxalsäure und destilliert in zwei hintereinander geschaltete Vorlagen, von denen die erste 1 l groß ist und 30 ml Tetrachlorkohlenstoff enthält und die zweite 100 ml groß ist und 50 ml 7 n Natronlauge enthält. Man destilliert, bis der Dampf eine Temperatur von 120° C besitzt, bringt den Inhalt der ersten Vorlage in einen 1 l-Scheidetrichter, setzt dort 2 ml 5 n Salpetersäure und 1 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser zu, schüttelt, trennt die Phasen, und extrahiert so weiter mit 10 ml-Portionen von Tetrachlorkohlenstoff bis die Lösung farblos ist. Den Inhalt der zweiten Vorlage verdünnt man mit 300 ml Wasser, versetzt mit 40 ml CCl_4, säuert mit etwa 350 ml 1 n Salpetersäure an, setzt 1 g $NaNO_2$ in 10 ml Wasser zu und extrahiert wie oben auch mit weiterem CCl_4 in 10 ml-Portionen bis zur Farblosigkeit. Die vereinigten CCl_4-Extrakte wäscht man mit 30 ml Wasser, nimmt das Jod in 10 ml verd. schwefliger Säure auf, wiederholt diese Operation bis die organische Phase farblos ist, filtriert die vereinigten wäßrigen Phasen in ein 50 ml-Zentrifugenglas, macht mit 7 n Natronlauge alkalisch, erhitzt einige Minuten auf dem

Wasserbad, säuert nach dem Abkühlen mit 1 n Salpetersäure an, setzt 1%ige Silbernitratlösung zu bis die Fällung vollständig ist, wäscht das Silberjodid nach dem Zentrifugieren mit 0,1 n Salpetersäure, 3 mal mit Wasser und 1 mal mit Aceton, und bestimmt die ^{131}Jod-Aktivität mit einem Betazähler.

[1] Analyst **84**, 33—37 (1959). A.E.R.E., Harwell (England). KLAUS BRODERSEN

Zur Mikroelektrophorese von Liquor cerebrospinalis in Agar-Gel gibt D. PETTE[1] als Vorschrift an: 1,25 g Bacto-Agar werden in 100 ml Veronal-Acetat-Pufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,05) im Wasserbad klar gelöst. Objektträger, auf eine erste Agarschicht aufgelegt, werden dann mit so viel durch ein doppeltes Gazefilter gereinigte Agarlösung übergossen, daß eine 1,0—1,5 mm dicke Schicht entsteht. Nach 24 Std (bei + 4° C) werden die Objektträger ausgeschnitten. 1 ml Liquor wird nach H. J. MIES[2] eingeengt, auf 6—8 mm chirurgische Nähseide (10a) aufgesogen und der Faden 4 cm von der Anodenseite entfernt auf die Agarschicht aufgelegt. Nach 30 –40 min wird der Faden mit Pufferlösung fortgeschwemmt und nach dem Prinzip von GRASSMANN u. Mitarb. in feuchter Kammer bei 5 V/cm (12—15 Milliamp.) 60 min elektrolysiert. Zum Fixieren werden die Platten 30 min in 70%igen Äthylalkohol mit 5% Essigsäure eingelegt, dann entweder im Brutschrank oder unter der Infrarotlampe 30—40 min getrocknet. Gefärbt wird mit Amidoschwarz, ausgewertet mit dem Photometer bei 546 mμ. 9 Komponenten werden beobachtet. Eigentümlich ist ein gegenüber Analysen auf Filtrierpapier niedrigerer Globulin-Albuminquotient und eine geringe γ-Globulinkonzentration.

[1] Klin. Wschr. **36**, 1106—1109 (1958). Stiftg. Erforschg. spin. Kinderlähmg. u. mult. Sklerose, Hamburg-Eppendorf. — [2] Klin. Wschr. **1953**, 159. K. CRUSE

Über die Untersuchung der Fettstoffe menschlichen Hautfettes mit Rundfilterchromatographie berichten J. HORÁČEK und M. ČERNÍKOVÁ[1]. Sie bedienen sich der Methode von M. H. HACK[2], machen aber die Zonen teilweise etwas anders sichtbar: Statt Schiffs Reagens benutzen sie 2,4-Dinitrophenylhydrazin und für den Nachweis des von den Cholinlipoiden reduzierten Chroms an Stelle von Hämatoxylin eine 1%ige äthanolische Lösung von Diphenylcarbazid. Zusätzlich weisen sie die freien Säuren durch Reduktion ihrer Silbersalze[3,4] nach. Neben den bekannten Bestandteilen ließen sich Phosphatide nachweisen.

[1] Biochemic. J. **71**, 417—419 (1959). Univ. Brno (ČSR). — [2] Biochemic. J. **54**, 602 (1953;) vgl. diese Z. **146**, 397 (1955). — [3] INOUYE, Y., u. M. NODA: J. agric. chem. Soc. Japan **25**, 496 (1952). — [4] KOBRLE, V., u. R. ZAHRADNÍK: Chem. Listy **48**, 1189 (1954); vgl. diese Z. **147**, 203 (1955). E. MÜLLER, Würzburg

Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff im Blut teilen A. C. KONDOS und G. L. MCCLYMONT[1] mit. Durch Extraktion gelingt es, zeitraubende Manipulationen bekannter Methoden zu umgehen. Zugesetzten Tetrachlorkohlenstoff findet man zu 95% wieder, die unterste Bestimmungsgrenze liegt bei 4 μg/ml Blut. — *Ausführung.* 3 ml frisches, heparinisiertes Blut gibt man in ein 15 ml-Stöpselzentrifugenglas, setzt 7 ml Aceton hinzu, schüttelt, läßt unverschlossen 3—4 min stehen, schüttelt wieder und zentrifugiert 5 min bei 2000 bis 2500 U/min. In ein 15 × 1,6 cm dünnwandiges Reagensglas pipettiert man 7 ml sehr reines Pyridin und 2 ml Zentrifugatüberstand, mischt, setzt 3,5 ml frische 20%ige (Gew.-Vol.) Natronlauge zu und schüttelt. Nach Bedecken mit einer Glaskugel erhitzt man im kochenden Wasserbad genau 2,5 min auf 100° C. (Bei niedrigem Luftdruck Siedepunkt auf 100° C durch Glycerinzusatz bringen.) Man kühlt 2 min unter der Wasserleitung, pipettiert sofort 5 ml der gefärbten Pyridinphase in ein Reagensglas, setzt zur Beseitigung der Trübung 1,5 ml abs. Alkohol zu, schüttelt und

mißt gegen einen Blindansatz mit normalem Blut die Extinktion bei 535 mμ. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die bis 175 μg/ml eine Gerade bildet. Bei höheren Konzentrationen muß man mit Äthanol verdünnen. Längerer Kontakt mit der alkalischen Phase bringt die Farbe zum Schwinden, während sie in der getrennten Pyridinschicht mindestens 3 Std beständig ist.

[1] Analyst **84**, 67—68 (1959). Univ. Armidale (Australien).

E. Müller, Würzburg

Nachweis und Bestimmung von unverändertem Meprobamat im Urin lassen sich nach M. Shimizu, S. Ichimura und H. Mori[1] papierchromatographisch unter Benutzung von Ehrlich-Reagens durchführen. Nach oraler Einnahme von 1,6 g Meprobamat wurden die Ausscheidungen im Verlauf von 72 Std bestimmt. Ehrlichs Reagens wird durch Lösen von 2% p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. Salzsäure hergestellt. Als Laufmittel dienen 1. Butanol-Essigsäure-H_2O (4:1:5); 2. Toluol-Butanol-Formamid (3:1: gesättigt) und 3. Cyclohexan-Essigsäure-$CHCl_3$-H_2O (10:3:4:0,1). Mit diesen Lösungsmitteln wurden im Durchschnitt 95% des zugesetzten Meprobamats im Urin gefunden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 1374—1377 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Daiichi Seiyaku Co. Ltd., (Japan). B. Rossmann

Aminosäuren. J. Schormüller, H.-D. Belitz und G. Adler[1] berichten über *Erfahrungen mit der Trennung und Bestimmung von Aminosäuren* an Dowex 50 nach S. Moore und W. H. Stein[2]. Durch Wahl eines Citratpuffers vom p_H 3,10 (anstatt 3,42) konnte die Trennung *Glykokoll* von *Alanin* verbessert werden. Die Berechnung von *Glutaminsäure* und *Prolin* ist auch bei Überlappung der Gipfel nach den angegebenen einfachen Formeln möglich. Ninhydrinlösung ist unter N_2 im Eisschrank etwa 4 Tage ohne nennenswerte Veränderung haltbar. Die Bestimmung des *Methionins* ist nach dem Verfahren[3] nicht möglich, auch Zusatz von Antioxydantien zur Verhütung einer Oxydation war nicht erfolgreich. Zusatz von Benzylalkohol zum Phosphatpuffer p_H 6,9 nach[2] ist entbehrlich. *Tryptophan* und *Histidin* sind in jedem Falle gut trennbar. Bei der Trennung der basischen Aminosäuren wurden folgende Abweichungen für die Maxima (in Millilitern Eluat) gegenüber den Angaben in der Originalvorschrift (in Klammern) gefunden: *Histidin* 76 (65), *Lysin* 126 (96), NH_3 150 (127), *Arginin* 240 (185).

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **109**, 129—134 (1959). Techn. Univ. Berlin. — [2] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952). — [3] Schormüller, J., u. H.-D. Belitz: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 414 (1958). — Schormüller, J., u. G. Adler: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **109**, 13 (1959). B. Sansoni

K. Hannig[1] berichtet über Erfahrungen mit einer *automatisch arbeitenden Aminosäurebestimmungsmethode* in Anlehnung an D. H. Spackman, W. H. Stein und S. Moore[2]. Bei Ausschaltung aller subjektiven Fehlermöglichkeiten werden die einzelnen Aminosäuren nach vorausgegangener Trennung in einer Ionenaustauschersäule im Durchlauf colorimetrisch kontinuierlich erfaßt und registriert. Dazu wird dem Durchlauf kontinuierlich Ninhydrinreagens zugefügt. Die Färbung der einzelnen Komponenten wird innerhalb von 20 min während des Durchlaufens eines langen Teflonschlauches, der sich eingerollt in einem siedenden Wasserbad befindet, entwickelt und in der angeschlossenen Meßküvette eines Photometers gemessen und kontinuierlich registriert. Jede Aminosäure erscheint dann als eine Gauß-Kurve, deren Flächeninhalt der Aminosäuremenge bis zu 3 μMol strengproportional gefunden wurde. Als Beispiele werden die nichtbasischen Aminosäuren eines Kollagenhydrolysates sowie basische Aminosäuren getrennt und

bestimmt. Die Ergebnisse einer 6fachen Bestimmung des gleichen Kollagenhydrolysates erreichen mit mittleren Fehlern von $\pm 0{,}96$ bis $\pm 5{,}24$ fast die Genauigkeit anorganisch-chemischer Analysen. — *Apparatur.* Als Austauscher wird Natrium-Dowex 50-X 8 (400—800 mesh, durch Sieb 0,05 mm getrieben) verwendet. Elutionsmittel und Ninhydrinreagens werden gleichmäßig mittels Dosierpumpen zugeführt. Der Zutritt der Ninhydrinlösung erfolgt unterhalb der Säule durch ein T-Capillarstück. Daran schließt sich ein 20 m langer Teflonschlauch mit 0,8—1,0 mm lichter Weite in siedendem Wasserbad aus Dreihalskolben und Heizpilz. Ein Extinktionsschreiber mit Filterwechseleinrichtung mißt gleichzeitig die Extinktion bei 436 mμ (Prolin- und Hydroxyprolinfärbung) und 578 mμ (übrige Aminosäuren) und schreibt einmal je Minute bei einem Papiervorschub von 1 mm/min. — *Arbeitsweise.* 0,2—1 ml Aminosäurelösung, entsprechend 1—2 mg Protein, vom $p_H < 2{,}5$ werden auf die Säule gegeben und 3mal mit je 0,3 ml Citratpuffer vom p_H 2,2 gewaschen. Dann eluiert man mit 0,2 m Citratpuffer vom p_H 3,1 bei 0,5 ml/min und $50 \pm 0{,}5°$ C. Nach 2 Std wird die Ninhydrinlösung mit 0,25 ml/min zugeführt. Nach 210 ml Durchlauf wird das p_H des Elutionsmittels langsam auf 5,1 gebracht. 7,5 Std nach dem Pufferwechsel haben alle nichtbasischen Aminosäuren die Säule durchlaufen. Trennung und Bestimmung der Aminosäuren dauert damit 16 Std, der reine Arbeitsaufwand jedoch nur einen Bruchteil davon. Regeneriert wird mit 100 ml 0,2 n Natronlauge und 100 ml 0,2 m Citratpuffer vom p_H 3,1. Im Gegensatz zu[2] wird die Natriumionenkonzentration aller Pufferlösungen konstant gehalten, um ein Schrumpfen der Säulenfüllung zu vermeiden. Alle Elutionsflüssigkeiten werden vorher ausgekocht und unter Paraffinöl vollkommen luftfrei gehalten, um ein Gasen in der Säule zu verhindern. — Basische Aminosäuren können an Amberlite IRC 50 (< 0,12 mm) in einer Säule $0{,}6 \cdot 50$ cm mit 0,2 m Citratpuffer bei p_H 7,0 und 40° C mit 0,5 ml/min getrennt werden.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 51—57 (1959). Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- u. Lederforsch., München. — Federation Proc. **15**, 358 (1956). Nach Veröffentlichung von[1] neuerdings ausführlich bei Moore, S., D. H. Spackman u. W. H. Stein: Analyt. Chemistry **30**, 1185 (1958); vgl. diese Z. **167**, 225 (1959); und Spackman, D. H., W. H. Stein u. S. Moore: Analyt. Chemistry **30**, 1190 (1958); vgl. diese Z. **167**, 224 (1959). B. Sansoni

Über die quantitative Bestimmung von Aminosäuren aus hochspannungselektrophoretisch getrennten Gemischen durch automatische Extinktionsschreibung berichten K. Röwe, E. Ferber und H. Fischer[1]. Speziell wird die Zusammensetzung des *Thymus-Histons* untersucht. Es ist mit dieser Methode möglich, mehrere *Proteinhydrolysate* in kurzer Zeit nebeneinander auf Unterschiede in ihrer Aminosäurezusammensetzung zu untersuchen. Die Trennung der Säuren in einem Pherographen „Frankfurt" der Fa. Hormuth und Vetter, Heidelberg auf Schl. & Sch.-Papier 2043a mgl 35×40 cm dauert bei p_H 2 (Puffer: Ameisensäure/Eisessig/Wasser, 1:3:16) bei 60 V/cm 60 min, bei p_H 6 (Pyridin/Eisessig/Wasser, 10:1:89) bei 40 V/cm 90—100 min. Die Streifen werden dann 20 min bei 37° C getrocknet, durch Ninhydrinreagens (1 g Ninhydrin, 10 ml Eisessig und 10 ml Wasser zu 200 ml mit Aceton aufgefüllt) gezogen, 20 min bei 37° C gehalten und dann genau 10 min bei 75° C in einem mit feuchtem Filtrierpapier ausgelegten Trockenschrank (Wasserdampf-Sättigung) gehängt. Danach besprüht man sie beidseitig mit Kupfer-Reagens (1,0 ml gesätt. Kupfernitratlösung, 0,05 ml 20%ige Salpetersäure, 100 ml Aceton) und wertet die Färbung nach 30—90 min in einem Extinktionsschreiber (hier Spinco Analytrol von Beckman, Wolframlampe Cam B 3, 1 mm Spaltbreite, Blaufilter 300—531) aus. Prolin wird mit Isatin nachgewiesen, indem man die lufttrockenen Streifen in das Isatin-Reagens (250 mg Isatin, 200 mg Zinkacetat in 1,0 ml Pyridin, 100 ml Aceton, vor jedem Versuch frisch bereitet)

bringt und sie 15 min im feuchten Trockenschrank bei 75° C beläßt. Die Extinktion läßt schon nach 1 Std nach, sie sollte deshalb sofort gemessen werden. Nach dieser Methode können Lysin, Arginin, Histidin, Glykokoll, Alanin, Prolin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phenylalanin und Tyrosin quantitativ bestimmt werden. Die nicht getrennten Aminosäuren werden angenähert als Summe erfaßt. Die Analyse von Kalbsthymus-Histon bringt annähernd dieselben Werte, die von M. M. Daly und A. E. Mirsky[2] bei der säulenchromatographischen Trennung gefunden wurden.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **313**, 174—183 (1958). Med. Univ. Klinik, Frankfurt a. M. — [2] J. gen. Physiol. **38**, 405 (1955). Ursula Baumann

Über die chromatographische Trennung von neutralen Aminosäuren an Cellulosesäulen berichten A. Iachan und J. C. Perrone[1]. Als Eluierungsmittel dienen Äthanol-Wassergemische wechselnder Zusammensetzung. Die Auftrennung eines Gemisches von je 0,7 μMolen *D,L-Leucin, D,L-Valin, D,L-Phenylalanin, D,L-Methionin, L-Prolin, D,L-Alanin, D,L-Threonin, D,L-Serin* und *Glycin* gelingt mäßig, wenn man auf einer 100×0,9 cm großen Kolonne bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2,5 ml/Std mit 75%igem Äthanol eluiert. Die Auftrennung wird wesentlich besser, wenn man die Elution mit 95%igem Äthanol beginnt, dem automatisch 40%iger Alkohol zugesetzt wird. Zur Analyse werden mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers Fraktionen von je 0.75 ml aufgefangen, welche nach der Ninhydrinmethode von W. Troll und R. K. Cannan[2] sowie durch eindimensionale Papierchromatographie untersucht werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 213—215 (1959). Nat. Technol. Inst., Rio de Janeiro (Brasilien). — [2] J. biol. Chemistry **200**, 802 (1953); vgl. diese Z. **146**, 306 (1955). H. Garschagen

Eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Pyridoxal-5-phosphat geben V. Bonavita und V. Scardi[1] an. Es wird das Absorptionsmaximum bei 385 mμ ausgewertet, das die Verbindung von Pyridoxal-5-phosphat (Py5P) mit einem Überschuß von Kaliumcyanid bei p_H 7,4—8 eingeht, wahrscheinlich das entsprechende Cyanhydrin. Die Methode ist einfach, schnell und spezifisch; Pyridoxalhydrochlorid, Pyridoxindihydrochlorid, Pyridoxaminphosphat, Pyridoxalhydrochloridäthylacetal und Pyridoxaminhydrochlorid stören nicht. Die Anwendbarkeit der Methode auf biologisches Material wird geprüft. — *Ausführung.* Die Probe soll nicht mehr als 25 μg Py5P/ml enthalten und p_H 7,4 aufweisen. Davon nimmt man 2 Proben zu je 3 ml, A und B. A versetzt man mit 0,1 ml 0,03 m Kaliumcyanidlösung in 0,2 m Natriumphosphatpufferlösung von p_H 7,4, B mit 0,1 ml der Pufferlösung allein. Nach Erwärmen auf 50° C für 45 min mißt man die Extinktion bei 385 mμ. Die Differenz der Extinktionen von B und A vergleicht man mit einer Standardkurve von bekannten Py5P-Mengen: (0,0001 m Py5P in 0,2 m Natriumphosphatpufferlösung von p_H 7,4; vor Gebrauch aus einer 0,001 m Stammlösung hergestellt, die ihrerseits gefroren aufbewahrt wird).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 47—50 (1959). Univ. Neapel (Italien). E. Müller, Würzburg

Über eine spezifische Methode zur Bestimmung von Kreatin und von Kreatinin mit der Reaktion von Sakaguchi nach vorheriger Oxydation durch Neßler-Reagens berichtet J. Chazerain[1]. Es handelt sich um eine Modifikation bekannter Methoden, deren letzte von J. F. van Pilsum, R. P. Martin, E. Kito und J. Hess[2] angegeben ist, unter Berücksichtigung der Erfahrungen von G. Ceriotti und L. Spandrio[3]. Nach eingehenden Untersuchungen ergibt sich folgendes *Verfahren.* Man stellt 4 Ansätze her, I, II, III und IV. I enthält entweder 2 ml 1:400 verd. Harn

oder 2 ml enteiweißtes Blut- oder Serumfiltrat (1 Teil Serum oder Blut, das Natriumfluorid und nicht Oxalat zur Gerinnungshemmung enthält, 4 Teile Wasser, 1 Teil 10%ige Natriumwolframatlösung und 1 Teil 0,66 n Schwefelsäure, mischen, 15 min stehenlassen, zentrifugieren und filtrieren), 0,20 ml einer 2,87%igen Natriumjodidlösung und 0,25 ml 1,25 n Natronlauge; II: 2 ml Harnverdünnung oder Blutfiltrat wie I, 0,20 ml Quecksilberjodidlösung (0,36 g Quecksilber(II)-jodid, 2,60 g Natriumjodid mit Wasser auf 100 ml auffüllen) und 0,25 ml 1,25 n Natronlauge; III: 2 ml Wasser, das übrige wie II; IV: 2 ml Kreatininstandardlösung mit 1—20 μg Kreatinin aus einer Stammlösung von 1 g Kreatininhydrochlorid in 1000 ml Wasser, das übrige wie II. Nach 15 min gibt man in jeden Ansatz 0,50 ml saure Pufferlösung (50 ml 1,25 n Schwefelsäure + 25 ml m Kaliumdihydrogenphosphatlösung + 15 ml n Natronlauge + 10 ml Wasser), beläßt genau 10 min im siedenden Wasserbad und kühlt ab. In II, III und IV gibt man je 0,20 ml α-Naphthol-ÄDTA-Mischung (s. u.), dann sehr schnell in alle 4 Ansätze je 0,40 ml Hypobromitlösung [0,80 ml Brom mit 100 ml 1:4 verd. Natronlauge (n? Ref.)] und 2 min später je 0,10 ml 5%ige Natriumthiosulfatlösung ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Bei 520 mμ mißt man die Extinktion. Unter Berücksichtigung des Blindwertes (III) gibt die Differenz von II und I den Kreatininwert der Probe, den man einer Eichkurve (IV) entnimmt. — *α-Naphthollösung.* Aus einer 1%igen Lösung in abs. Alkohol stellt man eine 0,10%ige Gebrauchslösung durch Verdünnen mit Wasser auf 1:10 her. — *α-Naphthol-ÄDTA-Mischung.* Kurz vor Gebrauch mischt man gleiche Teile 0,10%ige α-Naphthollösung und 10%ige ÄDTA-Lösung.

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 413—421 (1958). Hôpital Boucicaut, Paris (Frankreich). — [2] J. biol. Chemistry **222**, 225 (1956); vgl. diese Z. **157**, 151 (1957). — [3] Biochemic. J. **66**, 603 (1957); vgl. diese Z. **161**, 150 (1958).

E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von N-(5-Nitro-2-furfuryliden)-1-aminohydantoin (Nitrofurantoin) im Harn gibt B. Zaar[1] an. Sie beruht auf dem Befund, daß Nitrofurantoin, das seit einigen Jahren zur Bekämpfung von Harninfektionen benutzt wird, mit einem quarternären Ammoniumsalz, z. B. Benzethoniumchlorid (Phemerol) einen gelben Farbkomplex bildet, der sich mit Chloroform aus wäßrigen Lösungen extrahieren läßt. — *Ausführung.* In einen 100 ml-Scheidetrichter, der 50 ml Pufferlösung von p_H 6,0 enthält (877 ml 0,1 m KH_2PO_4-Lösung + 123 ml 0,05 m $Na_2B_4O_7$-Lösung) gibt man 5,00 ml Harn. Dann extrahiert man 3mal mit je 20 ml einer 1%igen Lösung von Benzethoniumchlorid in Chloroform und dann so oft mit 10 ml, bis das Chloroform farblos ist. Wegen Emulsionsgefahr ist zu heftiges Schütteln zu vermeiden. Durch 2 Filter (Muntkell 00), die mit der Benzethoniumchloridlösung angefeuchtet sind, filtriert man die gesamte Chloroformphase und füllt mit der 1%igen Lösung auf 100 ml auf. In 3,00 ml dieser Lösung mißt man gegen 3,00 ml der 1%igen Benzethoniumchloridlösung in 1 cm-Küvetten die Extinktion bei 400 mμ. Probe und Blindansatz versetzt man mit 0,100 ml Eisessig und mißt die Extinktion nochmal. Die letzten beiden Werte sind wegen der Verdünnung mit 1,033 zu multiplizieren. Die Differenz zwischen den Extinktionen vor und nach Eisessigzusatz ist eine Funktion der Nitrofurantoinkonzentration. Eine Standardkurve oder einen Faktor erhält man aus Bestimmungen in Harn mit bekannten Nitrofurantoinmengen. Bei mehr als 20 mg Nitrofurantoin/100 ml Harn benutzt man weniger Harn, bei sehr kleinen Mengen nimmt man weniger Benzethoniumchloridlösung oder benutzt 5 cm-Küvetten.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 432—434 (1958). Univ. Uppsala (Schweden).

E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung von Neuraminsäure in Rohextrakten von Gehirnfettstoffen berichten C. Long und D. A. Staples[1]. Erst, wenn man eine Trennung nach J. Folch, M. Lees und G. H. Sloane-Stanley[2] durchgeführt hat, ist es möglich, in der oberen Phase Neuraminsäure zu bestimmen. Man muß dazu in der unbehandelten Lösung die Extinktion bei 570 mμ messen und dann 30 min mit 4 n Salzsäure bei 100° C hydrolysieren und abermals messen. Aus der „Differenz"-Kurve läßt sich so in Rohextrakten aus Gehirn Neuraminsäure mit der Orcin-Reaktion von P. Böhm, S. Dauber und L. Baumeister[3] bestimmen.

[1] Biochemic. J. **71**, 24 P (1959). Royal Coll. Surgeons, London (England). — [2] J. biol. Chemistry **226**, 497 (1957); vgl. diese Z. **168**, 315 (1959). — [3] Klin. Wschr. **32**, 289 (1954). E. Müller, Würzburg

Für die Bestimmung von Lipoproteiden im Blutserum durch Papierelektrophorese verwenden N. N. Madievskaja und A. Ja. Brailovskij[1] ein Gerät mit horizontalen Streifen von Papier Nr. 4 (Volodarski, Leningrad, 2,5 × 24 cm). Aufgetragen werden 0,03 ml Serum für die Bestimmung der Lipoproteide und 0,02 ml für die zum Vergleich dienende Bestimmung der Serumproteine. Die Elektrophorese wird 20 Std bei einem Spannungsgefälle von 4,6 V/cm mit Veronalpuffer vom p_H-Wert 8,6 und der Ionenstärke 0,1—0,05 durchgeführt. Anschließend werden die Streifen 15 min bei 80° C getrocknet. Die Lipoproteidogramme werden mit Sudan II in 60%igem Äthanol (3 Std bei 37° C) angefärbt, 2mal 10 min mit 30%igem Äthanol und 2mal 5 min mit dest. Wasser gewaschen. Die Anfärbung der Proteinogramme erfolgt mit Bromphenolblau (15 min), das Auswaschen mit 0,5%iger Essigsäure (4mal 10 min). Danach werden die Streifen im Dunkeln bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Eluierung werden die Lipoproteidogramme in 1 cm breite Segmente zerschnitten und in Prüfröhrchen mit je 3 ml einer Lösung von 20% Essigsäure in 96%igem Äthanol getaucht (2 Std). Die Proteinogramme werden in 0,5 cm breite Streifen zerschnitten und 30 min mit 0,02 n Natronlauge eluiert. Die colorimetrischen Messungen erfolgen unter Verwendung eines Blaufilters für Lipoproteide und eines Grünfilters für Proteine. Als Kontrolle dienen Streifensegmente der gleichen Breite, die keine aufgetragene Substanz enthalten. Wegen ihrer Einfachheit ist die Methode in der klinischen Praxis gut anwendbar.

[1] Lab. Delo **5**, Nr. 2, 6—8 (1959) [Russisch]. Ukrain. wiss. Forsch.-Inst. f. Haut-Venerologie. L. Killer

Proteinbestimmung. P. G. Scheurlen[1] benutzt den *„Proteinfehler" bei der p_H-Messung mit Indicatorfarbstoffen zur quantitativen Bestimmung kleinster Eiweißmengen.* Die Methode beruht darauf, daß eine Bromphenolblaulösung von p_H 3 durch Zugabe von Eiweiß ohne gleichzeitige p_H-Änderung einen Farbumschlag von Gelborange nach Gelbgrün erfährt, der colorimetrisch bestimmt wird. — *Ausführung.* Zu 1 ml der Proteinlösung (unter Umständen mit 0,9%iger Kochsalzlösung verdünnt) gibt man 4 ml einer 5 mg-%igen Bromphenolblaulösung in Citrat-Salzsäure-Puffer nach Sörensen. Die Messung wird bei 618 mμ (Filter J 61,8; Elko III) gegen 4 ml der Indicator-Pufferlösung und 1 ml 0,9%ige Kochsalzlösung durchgeführt. Ein Salzfehler von hochgestellten Urinen kann durch Dialyse gegen 0,9%ige Kochsalzlösung ausgeglichen werden. Der p_H-Wert von 3 ändert sich nicht.

[1] Klin. Wschr. **37**, 304—305 (1959). Univ. Tübingen. B. Rossmann

Über die Bestimmung des tryptophanreichen Serumpräalbumins (PA) in Agar-Agar berichten F. W. Aly und H. Schaupp[1]. Unter Anwendung einer an anderer Stelle beschriebenen Elektrophoreseapparatur[2] ist es mit einem modifizierten Verfahren möglich, in 0,07 ml Serum PA nach Anfärben durch Auswertung mit dem

Extinktionsschreiber und Planimetrieren zu bestimmen. Die Normalwerte schwanken zwischen 12—31 mg/100 ml, Mittelwert $\pm 2\,\sigma = 22{,}1 \pm 9$ mg. Die Fehlermöglichkeiten und die klinische Anwendbarkeit werden diskutiert.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 88—95 (1959). Mediz. Univ.-Klinik, Marburg/Lahn. — [2] Aly, F. W., u. H. Niederhellmann: Klin. Wschr., im Druck.

E. Müller, Würzburg

Über papierelektrophoretische Trennung der Serumproteine in 12 Fraktionen berichten T. Aronsson und A. Grönwall[1]. Auf 30 cm langen Celluloseacetatpapierstreifen lassen sich die Serumproteine mit einer Pufferlösung aus 60,5 g TRIS/l, 6,0 g Äthylendiamintetraessigsäure/l und 4,6 g Borsäure/l, (p_H 8,9) nach 20 Std Laufzeit bei 6,0 V/cm in 12 Fraktionen aufteilen, wie aus einem Diagramm ersichtlich ist.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 348 (1958). Univ. Uppsala (Schweden).

E. Müller, Würzburg

Als Prüfmethode für freie und phosphorylierte Glycerinsäuren eignen sich nach G. R. Bartlett[1] die Farbreaktionen mit *1,3-Dihydroxynaphthalin*, *2,7-Dihydroxynaphthalin* und *Chromotropsäure* in stark schwefelsaurer Lösung. Besonders die letzte Farbreaktion zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit und Selektivität aus und kann gut zur quantitativen Bestimmung der säulenchromatographisch getrennten Komponenten benutzt werden. — *Arbeitsweise.* 0,2 ml der Probelösung werden mit 5,8 ml 0,01%iger Chromotropsäurelösung in konz. Schwefelsäure vermischt und 30 (Glycerinsäure und Monophosphorsäureglyceride) bzw. 120 min (Diphosphorsäureglyceride) im Wasserbad auf 100° C erhitzt. — Die Absorptionskurven (Maxima etwa bei 700 mμ) der entstehenden Farblösungen werden im Original aufgeführt, ferner die bei Reaktion mit 1,3- bzw. 2,7-Dihydroxynaphthalin resultierenden Spektren.

[1] J. biol. Chemistry **234**, 469—471 (1959). Scripps Clin. and Res. Found., La Jolla, Calif. (USA).

H. Garschagen

Eine Methode zur enzymatischen Bestimmung von Glucose in Körperflüssigkeiten geben E. F. Beach und J. J. Turner[1] an. Sie beruht auf der Wirkung der β-Glucoseoxydase[2], wobei auch Wasserstoffperoxyd entsteht[3], das mittels Peroxydase durch einen sich färbenden Sauerstoffacceptor photometrisch bestimmt wird. — *Ausführung. Harn.* 1 ml Harn, der nicht mehr als 0,5% Glucose enthalten soll (anderenfalls muß er verdünnt werden), gibt man in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben und fügt 19 ml Wasser, 50 mg Norit A sowie 1,5 mg-Lloyd-Reagens (hydratisiertes Aluminiumsilicat) hinzu. Unter häufigem Schütteln filtriert man nach 6 min und versetzt in einer Photometerküvette 1 ml Filtrat mit 1 ml Meerrettichperoxydaseextrakt[4]. Einen Blindversuch setzt man mit 1 ml Wasser und eine Standardprobe mit 1 ml 0,005%iger Glucoselösung in gesätt. Benzoesäure an. In bestimmten Zeitintervallen gibt man zu jeder Probe 3 ml Glucoseoxydase-Indicatorlösung (s. u.), läßt bei Raumtemperatur stehen und mißt die Extinktion nach genau 20 min, wobei man mit dem Blindansatz die Durchlässigkeit auf 100% einstellt. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: (Extinktion der Probe/Extinktion der Standardlösung) · 0,1 = Prozent Glucose im unverd. Harn. — *Blut.* In einem 15 ml-Zentrifugenglas mischt man 4,5 ml Wasser mit 0,3 ml Blut (kann 10 mg Natriumfluorid + 1 mg Quecksilber(II)-chlorid/ml enthalten), setzt 0,6 ml 0,3 n Bariumhydroxydlösung zu, mischt und läßt 1—2 min bis zur Braunfärbung stehen. Unter Mischen fügt man 0,6 ml 5%ige Zinksulfatlösung hinzu, zentrifugiert nach 5 min und behandelt 1 ml klaren Überstand wie oben für verd. Harn beschrieben, aber ohne Behandlung mit Norit und Lloyds-Reagens. Hier gilt: (Extinktion der Probe/Extinktion der Standardlösung) · 100

= Milligramm Glucose/100 ml Blut. — *Qualitative Probe für Harn.* Man gibt 1 Tr. Glucoseoxydase-Indicatorlösung auf Filtrierpapier und tropft daneben Harn so auf, daß er durch Capillarwirkung in den Reagensfleck eindringt, ohne hineinzulaufen. Wenn innerhalb 4 min Blauverfärbung eintritt, ist Glucose vorhanden. Die Proben sind streng spezifisch und stimmen mit bekannten Methoden befriedigend überein. — *Glucoseoxydaselösung.* 2 g Glucoseoxydase löst man in 100 ml Citrat-Phosphatpufferlösung von p_H 5,6 (58,0 ml 0,2 m Na_2HPO_4 + 42,0 ml 0,1 m Citronensäurelösung). Im Kühlschrank 4 Wochen haltbar. — *Meerrettichperoxydaseextrakt.* Käuflich oder nach[4] hergestellt, darf im Blindansatz keine Blaufärbung zeigen, anderenfalls muß gegen Wasser dialysiert werden, bis Glucose verschwunden ist. Im Kühlschrank 5 Wochen haltbar. — *Glucoseoxydase-Indicatorlösung.* Man mischt 50 ml gepufferte Glucoseoxydaselösung, 50 ml Meerrettichperoxydaseextrakt und 10 ml 2%ige o-Tolidinlösung in 95%igem Äthanol. Die Mischung ist im Kühlschrank 2 Wochen haltbar, eine 0,025%ige Glucoselösung soll gut ansprechen. Für die quantitative Bestimmung gibt man zu 200 ml Phosphat-Citratpufferlösung (164,7 ml 0,2 m Na_2HPO_4-Lösung + 35,3 ml 0,1 m Citronensäurelösung) 250 mg Glucoseoxydase, löst, filtriert und fügt zum Gebrauch 2 Tr. 1%ige o-Anisidinlösung in 95%igem Alkohol für je 3 ml Enzym-Puffergemisch zu.

[1] Clin. Chemistry **4**, 462—475 (1958). Metropolitan Life Insurance Co., New York, N. Y. (USA). — [2] Müller, D.: Biochem. Z. **199**, 136 (1928). — [3] Franke, W., u. F. Lorenz: Liebig's Ann. Chem. **532**, 1 (1937). — [4] Elliott, K. A. C.: Biochemic. J. **26**, 1281 (1932). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur papierchromatographischen Trennung und Identifizierung von Phenolderivaten, Stoffwechselprodukten aus Schimmelpilzen und ähnlichen Substanzen von biochemischem Interesse durch Verwendung eines „Vergleichssystems" beschreibt L. Reio[1]. Das Verfahren besteht darin, daß die zu untersuchenden Extrakte auf 6 verschiedenen Papierbogen (24×55 cm) in Strichform horizontal aufgetragen werden und mit 6 verschiedenen Standardlösungsmitteln chromatographiert werden. Die Chromatogramme werden nebeneinander mit je 10 verschiedenen Sprühlösungen entwickelt. Hierzu werden sie nebeneinander auf von hinten beleuchtete Glasscheiben fest eingeklemmt. Vor diesen ist ein horizontal verschiebbarer Arm angebracht, an dem sich 2 vertikal bewegbare Sprüher befinden. Durch einen langen Schlitz können so die Entwicklungslösungen in einer Breite von etwa 1 cm versprüht werden, so daß es möglich ist, auf jedem Bogen mit 10 Lösungen zu entwickeln. Die Apparatur, einschließlich notwendiger Nebengeräte (Auftragsstift, Kammer, Sprüher usw.) ist eingehend beschrieben. Es werden die bei den 6 verwendeten Elutionsmitteln erhaltenen R_f-Werte und die Farbe der nach dem Entwickeln auftretenden Flecke von etwa 450 Substanzen angegeben. Untersucht werden folgende Stoffklassen: *Mono-, Di- und Triphenole* und ihre Derivate, *Naphthalin- und Benzoesäurederivate, aromatische Polycarbonsäuren, aromatisch-aliphatische Carbonsäuren, aromatische* und *heterocyclische Aminosäuren,* biologisch aktive *Stickstoffverbindungen (z. B. biogene Amine), Cumarinderivate, Tropolone, pflanzliche Naturprodukte, (Pinosytoin, Hesperetin, Quercetin),* celluläre Komponenten, *Stoffwechselprodukte aus Schimmelpilzen, aliphatische Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Ketocarbonsäuren* und *ungesättigte Mono-, Di- und Tricarbonsäuren.* Es wird die Änderung der R_f-Werte und Farben bei Einführung verschiedener Substituenten und in Abhängigkeit von deren Stellung (o, m, p) diskutiert. — Folgende Elutionsmittel werden verwandt: Äthylmethylketon-Aceton-Ameisensäure-Wasser (80:4:12:2), Wasser-Äthylmethylketon-Diäthylamin (921:77:2), Methyl-isobutylketon-Ameisensäure-Wasser, Chloroform-Methanol-Ameisensäure-Wasser, Benzol-Äthylmethylketon-Ameisensäure-Wasser, Benzol-Ameisensäure-Wasser. Zur Identifizierung werden verwendet:

UV-Licht, diazotierte Sulfanilsäure, diazotiertes 4-Benzoylamino-2,5-dimethoxyanilin, diazotiertes o-Dianisidin, p-Nitrobenzoldiazonium-fluoborat, 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Eisen(III)chlorid, Phosphomolybdänsäure, Kaliumpermanganat, Bromphenolblau und anderes.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 338—373 (1958). Wenner-Green Inst., Univ. Stockholm u. Univ. Lund (Schweden). URSULA BAUMANN

Ein differential-spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Salicylsäure in biologischem Material beschreiben L. A. WILLIAMS, R. A. LINN und B. ZAK[1]. Es beruht auf der automatischen Subtraktion zweier UV-Spektren der gleichen Substanzlösung bei verschiedenen p_H-Werten. — *Arbeitsweise.* Man bringt 1 ml Serum, Urin oder homogenisiertes Gewebe in einen Schütteltrichter, versetzt mit 1 ml 6 n Salzsäure und 50 ml redest. Chloroform (Clf), schüttelt 5 min lang und filtriert nach der Trennung der Phasen 45 ml des Clf-Auszuges in einen trockenen Schütteltrichter. Nach Beschicken mit 7 ml 0,45 n Natronlauge schüttelt man 5 min lang, entfernt das Clf und zentrifugiert die wäßrige Schicht. Man pipettiert von dem blanken Zentrifugat je 3 ml in 2 Quarzküvetten, fügt zum Inhalt der ersten 0,5 ml 0,45 n Natronlauge, zu dem der zweiten Küvette 0,5 ml 16%ige Ammoniumchloridlösung, mischt beide Ansätze gut und liest in einem Beckman-DK 2 Spektrophotometer die Lichtabsorption zwischen 400 mμ und 230 mμ ab, indem man die mit Ammoniumchlorid versetzte Lösung als Bezugsspektrum aufnimmt. Zur Durchführung der *Mikrobestimmung* pipettiert man 0,1 ml des Analysenmateriales in 10 ml Clf, schüttelt nach Zusatz von 0,1 ml 6 n Salzsäure 5 min lang, zentrifugiert, entnimmt 9 ml der Clf-Lösung, schüttelt diese 5 min lang mit 1,0 ml 0,45 n Natronlauge aus, zentrifugiert wieder und versetzt je 0,4 ml der alkalischen Lösung analog dem beschriebenen Verfahren mit je 0,05 ml 20%iger Ammoniumchloridlösung bzw. 0,45 n Natronlauge. Die Bestimmung der Extinktion erfolgt unter Zuhilfenahme der kleinsten Küvetten. Das Original enthält mehrere Diagramme mit UV-Absorptionskurven der Testlösungen.

[1] J. Lab. clin. Med. **53**, 156—162 (1959). Wayne County Med. Exam., Coll. Med. u. Rec. Hosp., Detroit, Mich. (USA). K. SÖLLNER

Auf die polarographische Bestimmung polycyclischer und speziell cancerogener Kohlenwasserstoffe weisen F. LICKINT und M. BÜCHNER[1] in einem kurzen Erfahrungsbericht hin. *Benzpyren*, *Perylen*, auch gereinigte *Tabakrauchkondensate* lassen sich danach polarographisch analysieren, wenn nur genaue methodische Bedingungen eingehalten werden. Empfohlen wird: Dreimaliges Umkristallisieren (aus Alkohol-Wasser [1:1]) des Leitsalzes (0,05 m Tetraäthyl- oder Tetrabutylammoniumjodid), frisch aus Silberoxyd und Leitsalz hergestellte 0,01 m Tetraalkylammoniumhydroxydlösung als Puffer mit dem gleichen Gehalt an Veronal, 90%iger Alkohol als Lösungsmittel und intensive dauernde Durchspülung mit Wasserstoff. Gegen die Bodenanode wird dann z. B. für *Anthracen* $E_{1/2} = -1{,}57$ V für recht gut konzentrationsproportionale Stufenhöhen erhalten. Es wird insbesondere auf die Schnelligkeit der quantitativen Bestimmung mit Eichkurven hingewiesen, die in Verbindung mit chromatographischen Trennungen wertvoll ist.

[1] Naturwissenschaften **45**, 625 (1958). Stadtkrankenhaus Dresden-Friedrichstadt. K. CRUSE

Über die Trennung von Oestrogengemischen aus Harnextrakten mit der *Gradientelutionschromatographie* berichten S. KUSHINSKY, J. A. DEMETRIOU, W. NASUTAVICUS und J. WU[1]. Nach Gabe von Oestradiol-4-^{14}C bei *Mammacarcinom* lassen sich im *Harn* nach enzymatischer Spaltung im Extrakt *Oestron*, *Oestradiol* und

Oestriol trennen. Es wird eine Silicagelsäule (100—200 mesh) von 150 × 5 mm benutzt. Die Substanz wird in Benzol gelöst aufgetragen. Im Vorratsgefäß befinden sich 300 ml Äthylacetat-Benzol (1:1) und im Mischgefäß 300 ml Benzol. Die Bestimmung in den 3 ml-Fraktionen erfolgt radiometrisch und durch Fluorescenzmessung. Ausscheidungsmuster eines künstlichen Gemisches und eines Harnextraktes sind beigegeben.

[1] Nature (London) **182**, 874—875 (1958). Univ. Los Angeles, Cal. (USA).
E. Müller, Würzburg

Ascorbinsäure im Harn bestimmen M. Rink und E. Franken[1] nach der Methode von R. Strohecker, W. Heimann und F. Matt[2] unter Verwendung des Fließmittels n-Butanol-Wasser-Oxalsäure mit einer Spur KCN. Zuckerhaltiger Harn kann unmittelbar aufgetragen werden, da die etwa vorhandenen Zucker langsamer wandern und mit dem Sprühreagens kaum reagieren. Für den qualitativen Nachweis wird mit Ammoniummolybdatlösung besprüht. Zur quantitativen Bestimmung werden die in Betracht kommenden Papierstücke in kleine Teile zerschnitten. Die Ascorbinsäure wird mit etwa 5 ml 0,5—1%iger wäßriger Oxalsäurelösung unter Einleiten eines kräftigen CO_2-Stromes und unter Rühren behandelt. Man titriert mit 0,001 n 2,6-Dichlorphenolindophenollösung. Der Blindwert des Papiers wird durch Titration von 0,01 ml einer 1%igen Lösung einmal mit und einmal ohne Papierzusatz ermittelt.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 257—258 (1959). Pharmaz. Inst., Univ. Bonn. — [2] Diese Z. **145**, 401 (1955). L. Acker

Über die chromatographische Trennung cytosinhaltiger Verbindungen berichtet P. Reichard[1]. An einer 0,9 × 10 cm Säule von Dowex 50 (H^+-Form, 200 bis 400 mesh) lassen sich je 4—5 μ Mole *Cytidin-5'-phospat, Desoxycytidin-5'-phosphat, Cytidin, Desoxycytidin* und *Cytosin* gut trennen, wie das abgebildete Fraktionsmuster zeigt. In Anlehnung an das Verfahren von P. Plesner[2] lassen sich die erwähnten Verbindungen auch papierchromatographisch trennen[3].

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 2048 (1958). Karolinska Inst., Stockholm (Schweden). — [2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, 197 (1955). — [3] Reichard, P.: Biochim. biophysica Acta **27**, 434 (1958). E. Müller, Würzburg

Für die Bestimmung von Pyrazinamid (I) und Isonicotinsäurehydrazid (II) und deren biologischen Abbauprodukten in Urin hat H. Sezaki[1] ein chromatographisch-colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man läßt eine Urinprobe eine Säule des Anionenaustauschers Amberlite IRA-400 passieren, wodurch Pyrazinsäure und störende Harnbestandteile zurückgehalten werden. Dann oxydiert man die im Eluat vorhandene II und ihre Metabolite mittels Brom zu Isonicotinsäure und bestimmt anschließend I mit Cyanbromid und Nitroprussidnatrium.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 1211—1215 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Med. Fac., Univ. Kyoto (Japan). K. Söllner

Zu einer Ultramikromethode zur Bestimmung der Amylaseaktivität im Blutserum wurde von J. R. Close und H. V. Street[1] die Mikromethode der Verff. (Street und Close[2]) verbessert. Für eine 4fach-Bestimmung werden jetzt nur noch 50 μl Serum benötigt, weshalb sich das Verfahren zur Bestimmung der Amylaseaktivität im Serum von Kindern besonders eignen wird. — *Arbeitsweise.* 4mal 10 μl Serum pipettiert man zu je 0,1 ml einer 0,85%igen Natriumchloridlösung in einem 15 × 13 cm-Röhrchen im 37° C-Wasserbad. In ein 5. Röhrchen (37° C) kommen 5 ml frisch bereitete Substratlösung. Wenn diese 37° C erreicht

hat, überführt man je 1 ml davon zu dem verdünnten Serum, mischt sofort und stoppt nach genau 15 min die Reaktion durch Zugabe von 10 ml Wasser und 0,6 ml einer 0,01 n Jodlösung. Man mischt gut durch und mißt die Extinktion in einem Photometer mit Rotfilter. Als Standard benutzt man dieselbe Reaktion mit Wasser statt Serum. Die Serumamylase-Aktivität (SAA) berechnet sich wie folgt: SAA (in Einheiten/100 ml) $= 100 \cdot (R_s - R_t)/R_s$. — R_s = Extinktion Standard, R_t = Extinktion Test. Bei hoher SAA empfiehlt sich eine Verdünnung von 10 μl Serum mit 0,5 ml Natriumchloridlösung. — *Bereitung der Substratlösung.* Man mischt 5 ml 0,02 m Phosphatpuffer (p_H 7,0), 2 ml 0,01 n Salzsäure, 2 ml 0,1%ige Amyloselösung in 0,01 n Natronlauge und 1 ml 0,85%ige Natriumchloridlösung. — Die Amylose ist bei The British Drug House Ltd., Pool, Dorset (Großbritannien) erhältlich.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 476—479 (1958). Wythenshawe Hosp. und Crumpsall Hosp., Manchester (England). — [2] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 256 (1956). H. Pelzer

Die manometrische Bestimmung der Cocarboxylase in reiner Lösung, im Blut und tierischen Geweben führen V. Boffi, E. Bucci und A. Lucarelli[1] durch, nachdem sie bei einer früheren Bestimmung[2] von Diphosphothiamin eine vermehrte CO_2-Entwicklung im Reaktionsgemisch in Gegenwart von Ammoniumsulfat beobachtet hatten. Da der Effekt durch eine direkte Wirkung des Ammoniumsulfates auf das Enzym zustande kommt, kann er zur manometrischen Bestimmung in der Warburg-Apparatur ausgenutzt werden. Die optimalen Ammoniumsulfatkonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen wurden ermittelt. Bei der Untersuchung von Organextrakten empfiehlt sich eine Verdünnung 1:10, um die Hemmung durch Proteine herabzusetzen.

[1] Int. Z. Vitaminforsch. **29**, 1—10 (1958). Univ. und Centro Enzymol. CNR, Rom (Italien). — [2] Boffi, V., A. Lucarelli u. E. Bucci: Ricerca sci. **9**, 2692 (1957).
Ursula Baumann

Zum Nachweis von Enzym-Substrat-Verbindungen haben S. Nakamura und T. Ueta[1] auf die Anwendung der kontinuierlichen Papierelektrophorese nach W. Grassmann und L. Hübner[2] nach dem diagonalen Kreuzungsverfahren hingewiesen. Am Pherogramm von Methylenblau und Bromphenolblau (0,3%ige Lösungen, 0,005 ml/cm, in Veronalpufferlösung vom p_H 8,6, bei Elektrolyse mit 3,5 Milliamp. über 260 min) wird z. B. bei Kreuzung der Wanderwege die Bildung des Additionskomplexes und seine Dissoziation erkennbar. Kreuzen sich die Bahnen von Bromphenolblau und Blutserum (Albumin), so fehlt eine Dissoziation des Komplexes. In gleicher Weise gelingt leicht der Nachweis der Verbindung von Chymotrypsin und Azocasein. Eine ausführliche Angabe der Vorschriften soll noch folgen. — Die gleichen Autoren weisen außerdem auf die Anwendung dieser Methode zur *Beobachtung von Immunreaktionen* hin[3], die damit auch auf Filterpapier möglich wird und an ersten Versuchen mit Rinderserum und Kaninchenserum nach 8 Std Elektrolyse bei 3 Milliamp. in Veronalpufferlösung und nach Färben mit Bromphenolblau zu fast den gleichen Ergebnissen führt wie die Immunelektrophorese nach P. Grabar und C. A. Williams[4].

[1] Naturwissenschaften **45**, 569—570 (1958). Yamaguchi Med. Hochschule, Ube (Japan). — [2] Naturwissenschaften **40**, 272 (1953). — [3] Nakamura, S., u. T. Ueta: Nature (London) **182**, 875 (1958). Yamaguchi Med. School, Ube (Japan). — [4] Biochem. biophysica Acta (Amsterdam) **10**, 193 (1953); **17**, 67 (1955); sowie Behringwerke-Mitt. H **30**, 23 (1955). K. Cruse